



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Gewerbestatistik

für das Jahr

1885.

Jahrgang I—XXV bearbeitet von R. von Wagner.

Fortgesetzt von

Dr. Ferdinand Fischer.

XXXI. oder Neue Folge XVI. Jahrgang.

Mit 478 Abbildungen.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1886.



JAHRES-BERICHT
ÜBER DIE LEISTUNGEN
DER
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der
Gewerbestatistik

für das Jahr
1885.

Jahrgang I—XXV bearbeitet von R. von Wagner.

Fortgesetzt von
Dr. Ferdinand Fischer.

XXXI. oder Neue Folge XVI. Jahrgang.

Mit 478 Abbildungen.

Leipzig
Verlag von Otto Wigand.
1886.

Sci 1285.210

1886, June 26.
Sever fund.

Alle Rechte vorbehalten.

Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

(Seite 1 bis 203.)

(* bedeutet mit Abbildungen.)

Eisen. A. Roheisen und Nebenprodukte. I. *Eisenerze und Eisenuntersuchung.*
Kosmann: Bezugsquellen verhütteter Eisenerze in Oberschlesien 1; Kerpely: Eisenerzanalysen aus Ungarn 2; Vivian: Hämatitlagerstätten 3; Träsenster: Eisenerzgewinnung der Silur- und Kohlenformation 3; Ledebur: Bestimmung von Titan in Eisen und Eisenerzen 5; Hempel: Untersuchung von Eisenerz 6; Turner: Kohlenstoffbestimmung *7; Gintl: desgl.; Clerc: Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen *8; Särnström: Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen 9; Abel: Verbindungszustand des Kohlenstoffs im Stahl 9; Osmond und Werth: Ueber Gussstahlstruktur 9; G. Buchner: Siliciumhaltiges Eisen 10; Turner: Siliciumgehalt des Gusseisens 10; Blum: Siliciumbestimmung im Eisen 10; Priwoznik: Stahlproben 11; Troilius: Eisenoxydulbestimmung 12; Wolff: Maassanalytische Bestimmung des Mangans im Eisen und Eisenerzen 12; Reinhardt: Gewichtsanalytische Bestimmung des Mangans 14; Jüptner: Gewichtsanalytische Manganbestimmung 14; Osmond: Colorimetrische Bestimmung des Mangans 15; Meineke: Umsetzung von Manganoxydulsalz mit Kaliumpermanganat 15; Kalmann und Smolka: Bestimmung von Mangans im Spiegeleisen und Ferromangan 17; Mathesius: Bestimmung des Mangans 18; Bloxam: Bestimmung des Mangans im Roheisen 18; Reinhardt: Bestimmung des Schwefels im Roheisen und Hohofenschlacken *18; Reinhardt: Titration von Eisen 19; Hood: Titration von Eisen mit Magnesiumsulfatzusatz 19; Schneider: Wolfram-Eisenlegirung 19. — II. *Schlacken, deren Bildung und Verwend-*
ung 21; Königs- und Laurahütte: Schlackenkieß aus Hohofenschlacke 21; Thomas: Alkalisilicatschlacke 22; Martino: basische Schlacke 22; Bosse: Thonerdehaltige Schlacke 22; Brunnemann: Phosphorsäurebestimmung in basischen Schlacken 23; Schüchtermann: Phosphatgewinnung aus Schlacken 23; Drevermann: Aufbereitung der Schlacken 23; Elbers: Entschwefelung der Hohofenschlacke 23; Brackelsberg: Verhalten von Phosphor zu Eisen und Schlacke 24; Leuchs: Darstellung von Calciumphosphat aus Schlacken 24; Nahnsen: Herstellung von Phosphaten 25; Deumelandt: desgl.; Precht: Herstellung von zweibasischem Calciumphosphat aus Schlacken 25. — III. *Herstellung von Roheisen* 25; Brooke: Winderwärmungsapparat 25; Weimer: desgl. 25; Weinlig: Hochofenformen 26; Taylor: Cylindrischer Hochofen 26; Wendt: Schmelzofen 26; Jung: Hochofengasfänge 26; Société des Acéries de Longwy: Herstellung von manganhaltigen Koks 26; Träsenster: Herstellung von Roheisen in den Vereinigten Staaten 27; Jüptner: Wärmeausnutzung im Hochofen 28; Thiéblemont: Wasserstoff und Kohlenwasserstoff als Reductions- und Kohlungsmittel 34; Arthur: Rennarbeit 34; Siemens:

Herstellung von Flusseisen 34; Shedlock: Behandlung der Eisenerze 34; Eames: Herstellung von Schmiedeeisen 35. — IV. *Eisengiesserei* 35; Blecher, bezieh. Riley: Kupolofen 35; Herbertz: Kupolofen mit Dampfstrahlgebläse 35; Krigar: Dampfstrahlkupolofen *35; Jüngst: Schmelzversuche 35; Lebedur: Kupolofenschmelzen 37; Lebedur: Verhalten des Mangans beim Tiegelschmelzen 40; Brand: Stahlschmelzprocess in sauren und basischen Tiegeln 41; Eggertz: Rothbruch im Stabeisen 44; Müller: Stahlschmelzen 46; Brustlein: Giesstrichter 49; Briegleb, Hansen u. Comp.: Formmaschine 49; Bankloh: Streichmassen für Gussstahlformen 49; Molles: Formsand 49; Zetsche: Gussblockuntersuchungen 49; Platz: Glühen und Tempern von Roheisen.

B. *Reinigung des Eisens, Stahl* 53; Atwood: Bleimalgam zur Eisenreinigung 53; Griffith: Reinigungsgemenge 53; Boutmy: Puddeln 53; Knott: Puddelofenfeuerung *54; Wilson: Herstellung von schmiedebarem Eisen 54; Riley: Fortschritte des Herdschmelzprocesses 54; Siemens: Erzeugung von Flusseisen 54; Gillot: Basischer Herdschmelzprocess *55; Gautier: Siemens-Martin Verfahren 59; Beasley: Entphosphorung des Eisens 60; Müller: Gasuntersuchung eines geblähten Flusseisen 61; Friedmann: Untersuchung von Puddelblechen mit Blasenbildung 61; Farnworth: Wärmeofen mit Gasfeuerung *61; Coyle: Herstellung von Stahl 62; Rockswell: Härten von Stahl 62; Seehan: Herstellung von Stahl und Schmiedeeisen 62; Hadfield: Gussstahl 62; Seebohm: Tiegelgussstahlherstellung in Sheffield 62; Brink: Herstellung von Verbund-Panzerplatten 74; Parker: Flusseisenblechverwendung 76; Bauschinger: Eisensäulen im Feuer 76; Williamsen: Bessemerprocess *76; Versen: Herstellung der Böden von Bessemerbirnen 76; Beasley: Birnfutter 76; Wittmann: Bessemerprocess 76; Witherow: Schlackenbeseitigung 77; Lander: Entkohlung 77; Forsyth: Bessemerverfahren; Gjiers: desgl. *77; Clapp-Griffith: Bessemer-Windfrischprocess *78; Lamberty: Drehbare Bessemerbirne *80; Hupfeld und Tunner: Kleinbessemerie 81; Batho: Basisches Verfahren 81; Schulze-Berge: Windeinströmung für Bessemerbirnen 81; Pochim: Futter für Bessemerbirnen 81; Höpfner: Entphosphorung und Entschwefelung des Roheisens 82; Stöckmann: Basischer Bessemerprocess 82; Mathesius: Herstellung von Flussstahl 83; Schliva und Gildenmeister: Entschwefelung und Entphosphorung des Eisens 83; Brymbo, Basic, Siemens, Steel u. Co.: Entphosphorung im Herdofen 84; Ponsard: Stahlherstellung mit Hilfe von Magnesiafutter 85; Pielstricker und G. Müller: Auswalzung von flüssigem Eisen 85; Freson: Walzen von Eisen 85; Brustlein: Pressen von flüssigem Stahl 85; Percy: Zusammenpressen von flüssigem Stahl 85; Jarolimek: Einfluss der Anlasstemperatur auf Stahl 86; Withley und Hoyle: Härten und Tempern von Stahldraht 89.

Mangan, Nickel, Kobalt 89; Dieulafait: Bildung der Manganerze 89; Diehl: Bestimmung des Mangans 89; Diehl: Mangan durch Elektrolyse 89; Pouteel: Ferromangan 90; Stöckmann: Manganreduction 98; Neill: Kobalt- und Nickel-erze 99; Ossent: Nickelerze in Wallis 99; Fonderie de Nickel et métaux blancs: Gewinnung von Ferronickel 99.

Aluminium und Magnesium 90; Gerhard: Magnesiumgewinnung durch Elektrolyse 99; Püttner: Magnesium aus Magnesit 100; Schering: Magnesiumfackeln 100; Lossier: Aluminium durch Elektrolyse 101; Cowles: desgl. 101; Boguski und Zdziarsky: Aluminiumbronze 102; Lauterborn: Darstellung von Aluminium 102; Seymour: Herstellung von Aluminium 102; Henne: desgl. *102; Herzog: desgl. 103; vgl. S. 1339.

Kupfer. Peters: Kupferproben 103; Hampe: Bindung des Schwefels in Raffinadekupfer 104; Ledebur: Sauerstoffgehalt des Kupfers 105; David und Manhès: Kupferschmelzofen *107; Garnier: Rohkupferofen *109; Wendt: Kupferschmelzofen mit Wasserkühlung; Peters: Kupferschmelzung in Amerika 109; Crooke: Behandlung des Kupfersteins mit Blei *109; Levy: Kupferhütten 111; Brunton: Herstellungskosten des Kupfers in Mon-

- tana 111; Simpson: Gewinnung von Kupfer, Gold und Silber 111; Symons: Kupfergewinnung aus armen Erzen 111; Ellis: Gewinnung von Natriumsulfat bei der nassen Kupfergewinnung 112; Vétel: Verarbeitung von Kupferstein 112; Manhès: Verarbeitung von Gold und Silber haltigem Kupferstein 112; Crooke: Entsilberung von Kupfersteinen 112; Braun: Reinigung von Kupfer 114; Pittuch: Reinigen von Kupfer 114; Hartmann: Elektrolyse 114; Howard: Elektrische Kupferfällung 115; Kiliani: Elektrolytische Kupferaffination 115; Fontaine und Badia: Ueber elektrische Kupferaffination 120; Marchese: Elektrolytische Anlage in Stolberg *121; Higgs: Erfahrungen über Kupferaffinierung 123.
- Blei 123; Rössler: Dokimastische Bleiprobe *123; Habermann: Ueber Aufbereitung auf dem Salzburger Stossherde 133; Posepny: Erzlager von Eureka 133; Reyer: Erzlager von Utah *133; Quaglio, Pintsch und Lenz: Kohlenoxydgewinnung in Schmelzöfen 133; Soulages: Reduction von Erzen 135; Hahn: Verschmelzen silberhaltiger Bleierze 135; Illes: Wirkung des Mangans beim Verschmelzen silberhaltiger Bleierze 137; Eilers: Silberfund in Schlacken 137; Vogt: Mineralienfunde in Schlacken 139; Hampe: Zusammensetzung des raffinierten Harzbleies 140; Bach: Ueber Druckfestigkeit des Bleies 141; Sharples: Einwirkung von Salzsäure auf Blei 142; Walker: Ueber Beseitigung des Hüttenrauchs 142; Hutchings: Niederschlagen von Staub und Rauch 142; Cook: Niederschlagen des Hüttenrauchs 143; Schlösser: Auffangen von Flugstaub *143.
- Silber 144; Kosmann: Verfahren zum Auslaugen von Silbererzen 144; Russel: Silbergewinnung mit Hyposulfitlösungen 152; Jochum: desgl. mit Kupfersulfat haltigem unterschwefligsaurem Natron 152; Rathbone: Franke'scher Tina-Amalgamationsprocess 153; Luuyt: Gewinnung der Edelmetalle auf Harzer Hütten 153; Probert: Schmelzen von Silber haltigen Schwefelerzen mit Glätte 153; Föhr: Das Silberfeintreiben 154.
- Gold 155; Weltz: Goldfund in Norwegen 155; Höniger: Goldwäscherei 155; Carnaval: Ueber Goldseifen 155; Saltery: Freiwaldau's goldhaltige Quarz-lager 155; Degroot: Die Goldgruben Californiens 156; Hollick: Gold- und Silbergewinnung durch Amalgamation 156; Squire: Vorbereitung der Erze zur Amalgamation; Jordan: Gold- und Silbergewinnung durch Amalgamation *156; Egleston: desgl. 157; Fortin: Californiens Amalgamationsverfahren 158; Thenot: Amalgamator *158; Wiswell: Amalgamation mit Elek-tricität 160; Cassel: Elektrolytische Goldgewinnung *160; Scott: Anwendung amalgamirter Zinkelektroden 160; Simpson: Behandlung goldhaltiger Erze 161; Simpson und Parnell: Behandlung goldhaltiger Erze mit Schwefelantimon und Schwefelnatrium 161; Egleston: Die Goldscheidung in Lauthenthal 161; Beaughey: Behandlung siebenbürgischer Golderze nach Hauch 161; Gutzkow: Ueber Goldscheidung 164.
- Quecksilber 165; Prus: Die Quecksilbererze in Almaden 165; Christy: Die Quecksilberwerke von Neu-Almaden 165; Patchen: Quecksilbereinigung 166.
- Zink 166; Blömeke: Aufbereitungsanstalt bei Beuthen 166; Prus: Zinkgruben in Spanien 166; Liebschütz: Zinkbestimmung im Zinkstaube 166; Hampe: Trennung des Zink von Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan 167; Moore: Gewinnung von nickelfreiem Schwefelzink 167; Westmann: Reduction von Zink im Regenerativofen 168; Mahler: Beschreibung der Blendröstöfen von Haas 168; Klemann: Vorlagen an Zinkdestilliröfen *168; Lorenz: Rauchvermeidung bei Zinköfen *169; Glatzel: Eisengewinnung aus Zinkrückständen 170; Kiliani: Zinkgewinnung durch Elektrolyse 170; Herrmann: Herstellung von reinem Zink durch Elektrolyse 170; Cowles: Gewinnung von Metallen mit Elek-tricität 170.
- Zinn 171; Bailey: Zinnerzvorkommen von Black Hills 171; Blake: Zinnerzvorkommen von Nigger Hill 171; Fresenius: Untersuchung von Zinnhärtlingen 171; Johns: Verzinnungsbad 172; Gutensohn: Verzinnen von Metallflächen 173; Gebr. Glöckner: Verzinnen von Gusseisen 173; Lambotte: Be-

- Behandlung der Sodarückstände 246; Miller und Opl: Lösen der Sodarückstände 246; Kemp: Zersetzung von Sodarückstand 247; Gladys: Verwerthung der Sodarückstände zu Düngephosphat 248.
- Chlor und Salzsäure.** Schröder: Chlorwasserstoffsäure als Nebenprodukt 248; Divers: Selenhaltige Salzsäure 248; Solvay: Herstellung von Salzsäure 248; Townsend: Gewinnung von Sulfat und Chlor *249; Solvay: Herstellung von Chlor aus Chlorcalcium *250; Taquet: Verwerthung der Chlorcalciumrückstände *252; Pechiney u. Comp.: Zersetzung der Chlorüre des Mangans und der Magnesia *253; Pechiney u. Comp. und Weldon: Herstellung von Chlor aus Magnesiaoxychlorid 254; Weldon: Darstellung von Chlor aus Magnesiumchlorid 255; Macfarlane: Herstellung von Chlor mit Braunstein und Salzsäure 256; Taylor: Ueber Herstellung von Chlor, Salz- und Salpetersäure 256; Storch: Ueber Chlorozon 256; Lunge und Landolt: Untersuchung von Bleichflüssigkeiten 257; Brochocki: Chlorkalkzersetzung mit Salzsäure 259; Wilson: Herstellung von Kaliumchlorat 260; Garnier: Arsenhaltiger Chlorkalk 260; Bucher: Prüfung von Kaliumchlorat 260.
- Brom und Jod.** Hart: Nachweisung von Chlor, Brom und Jod 260; Fallières: Zur maassanalytischen Bestimmung des Jodkaliums 261; Zulkowsky: Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen 261; Berglund: Chlor- und Brombestimmung in Meerwässern 261; Cook: Jodbestimmung 261; Kratschmer: Bromsaures Natrium zur Maassanalyse 262; Golle: Desinfectionsapparat mit Brom 262.
- Salpetersäure.** Ljubawin: Zusammensetzung von Salpetererde 262; Müntz: Entstehung südamerikanischer Salpeterlager 262; Haass: Entzündung von Verpackungsmaterial 262; Hager: Reagens auf Stickstoffsäuren 263; Grandval: Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure 263; Rosa: Salpetersäureprüfung 263; Curtmann: Pyrogallussäure als Reagens 264; Muir: Die Zerstörung der Salpetrigsäure 264; Longi: Maassanalytische Bestimmung der Salpetersäure 264; Nathanson: Ueber Dissociation der Untersalpetersäuredämpfe 264; Cazeneuve: Ueber Explosionen bei Stickoxydulherstellung 264; Kämerer: Herstellung von Stickoxyd 265.
- Phosphorsäure und Phosphate.** Sommer: Herstellung von Phosphorsäure 265; Ziegeler: Ueber Herstellung von Phosphorsäure 265; Gruner: Phosphoritlagerstätten 265; Grossnore: Vorkommen von phosphorsaurem Calcium 266; Dietrich: Gypsbildung aus Rohphosphaten 266; Adair und Thomlinson: Herstellung von Phosphorsäure aus Schlacken 266; Dreyfus: Untersuchung des Phosphats von Vaucluse 267; Williams: Redondophosphate 268; Cahen: Verwendung von Rohphosphaten 270; Schucht und Emmerling: Ueber das Zurückgehen der Phosphorsäure 270; Petermann: Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure 272; Thomson: Wasserlösliche Phosphorsäure 273; Stelling: Ueber Auflösen von Knochenmehl 274; Ruffle und Hughes: Untersuchung der Phosphate 274; Joulie: desgl. 274; Aubin: Phosphorsäurebestimmung 274; Association of official Agricultural Chemists: Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure 274; Bongartz: Maassanalytische Phosphorsäurebestimmung in Düngemitteln 276.
- Sprengstoffe.** Diners: Verhalten von Knallquecksilber 278; Scholvien: Untersuchung von Knallnatrium 278; Ehrenberg: Verhalten von Knallquecksilber 278; Luck und Roberts: Herstellung von Schiesspulver 279; Nordenfeldt und Meurling: Herstellung von baumwollehaltigem Schiesspulver 279; Guttman: Himly's Schiesspulver 280; Divine: Herstellung eines Sprengstoffes 280; Favier: Herstellung von Schiesspulver 280; Nordenfeldt: Formen für prismatisches Pulver 281; Guttman: Bericht über Oesterreichs Sprengmittel 281; Broncs: Herstellung von „Bronolith“ 283; Sjöberg: Herstellung von „Romit“ 283; André: Mischung von Sprengstoffen 283; Lyte: Sprengstoffherstellung 283; Espir: Herstellung eines Sprengpulvers 283; Balabene: Herstellung des Lignit-Dynamit 283; Lelarge und Amiaux: Herstellung von Nitrocolle 284; Wolff und Foerster: Sprengpulver aus Nitrocellulose 284;

Petry, Fallenstein, Lisch: Herstellung von „Kinetit“ 284; Masson: Zusammensetzung des Nitroglycerins 285; Roca: Die Zusammensetzung von Dynamiten 285; Guttman: Explosion von Dynamit 287; Société anonyme des Poudres et Dynamites: Herstellung von Paléine 288; Schröder: Regenerirungsapparat in Nitroglycerinfabriken 288; Jenssen: Ursachen der Explosion bei Erzeugung explosiver Stoffe 290; Robertson: Sprengmittel 293; Warren: Herstellung von Dynamit 293; Lauer: Apparat bei Sprengen unter Wasser 293; Trauzl: Schlagwetterfrage 293; Bertholet: Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verpuffung von Sprengstoffen 295; Guttman: Kraftmesser 296; Bericht der englischen Explosivstoff-Inspectoren 297.

Magnesium, Baryum, Calcium, Strontium. Gewerkschaft Aschersleben: Trocknen von Chlormagnesium 298; Schlösing: Herstellung feuerfester Steine 298; Knöfler: Maassanalytische Bestimmung der Erdalkalien 298; Lunge: Löslichkeit des Gypses 300; Tilden: Löslichkeit von Calciumsulfat in Kochsalz 300; Konther: Ueber Umwandlung von Sulfaten 300; Mebus und Decastro: Darstellung von kohlensaurem Strontium 301; Wackenroder: Herstellung von Strontiumcarbonat 301; Leplay: Zerlegung von Strontiumcarbonat 302; Leplay: Herstellung von Aetzbaryt *302; Marchand: Herstellung von Aetzbaryt 304.

Aluminiumverbindungen und Ultramarin. Schwarz: Zusammensetzung von römischem Alunit 304; Reuss: Dichtenbestimmung von Aluminiumsulfatlösungen 305; Rosenthal: Zersetzung von Aluminiumsulfat mit Magnesiumchlorid 307; Freist: Herstellung von Thonerdehydrat; Lyte: Zusammensetzung von Natriumaluminat; Becker: Rübensaftreinigung mit saurer schwefligsaurer Thonerde; Bayer: Maassanalytische Thonerdebestimmung 308; Knapp: Zur Kenntniss des Ultramarins 309.

Eisen- und Manganverbindungen. Vignon: Trennung von Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd 309; Ilinsky: Trennung von Eisen und Aluminium; Gooch: Trennung von Titan, Aluminium und Eisen 310; Lucion: Eisen- und Aluminiumbestimmung bei Gegenwart von Phosphorsäure; Linossier: Bestimmung des Eisens; Thomson: Die colorimetrische Eisenbestimmung; Krüss: Spectralanalytische Titerstellung der Permanganatlösung; Mactear: Verarbeitung von Mangansulfat; Hampe: Maassanalytische Manganbestimmung 311; Stolba: Vitriolstein 316.

Chrom- und Wolframverbindungen. Herstellung von Chromgrün 317; Rowell: Wechselwirkung von Chromatlösung mit Strontiumcarbonat 319; Schneider: Wolframuntersuchung; Huntington: Herstellung von wolframsauren Salzen 320.

Bleiverbindungen. Brockhof u. Fahlberg: Herstellung von Bleisuperoxyd; Polek: Zusammensetzung des basisch essigsauren Blei 320; Anderson: Herstellung von basisch essigsaurem Blei *320; Blyth: Gewinnung von Bleiweiss *321; Prause: Herstellung von Bleiweiss 322; French und Hannay: Herstellung von Bleisulfat.

Zink- und Cadmiumverbindungen. Glaser: Herstellung von Zinkoxyd 322; Mylius: Zinkoxyd; Williams: Zinkstaubuntersuchung; Knigh: Herstellung von Schwefelzink 323; Peter: Zinkacetat; Morse: Werthbestimmung des Zinkstaubs *323.

Wismuth-, Arsen- und Antimonverbindungen. Reiser: Tellur im Wismuthnitrat 324; Mebus: Darstellung arsensaurer Salze; Harpe: Fällung des Arsen als Schwefelarsen; Winkler: Arsenigsäure; Schlickum: Arsenachweisung; giftige Farben 325; Knorre: Zusammensetzung des antimon-sauren Kaliums 327; Vogel: Zur Herstellung antimonhaltiger Stoffe 327.

Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlensäure. Tissandier: Ununterbrochene Entwicklung von Gasen *327; Reinhardt: Apparat zur Entwicklung von Gasen *327; Stamm: Gewinnung sauerstoffreicher Luft *329; Wroblewsky: Verwendung des siedenden Sauerstoffes 331; Martinon: Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes 331; Hanriot: Wasserstoffsuperoxyd;

Bein: Herstellung flüssiger Kohlensäure *331; Herberts: Herstellung von Kohlensäure 332; Brink: Entwicklung von Kohlensäure *332; Scholvién: Kohlensäureentwicklungsapparat 333; Eigel: Kohlensäuregewinnung aus Mineralwasser *333; Stange: Versendung von Kohlensäure 333; Blümcke: Lösen der Kohlensäure in Wasser 334.

Sonstig anorganisch-chemische Verbindungen. Müller: Goldpurpur 335; Meilly: Darstellung von Zinnchlorid 342; Czimatis: Zinnchloridgewinnung; Herstellung von Zinnsalz; Goldammer: Maassanalytische Untersuchung von kohlensaurem Lithium 343; Venator: Verarbeitung von Molybdänrückständen; Dieulafait Borsäurebildung 344; Sackville: Boraxlager; Tammann: Fluorbestimmung; Tilden und Shenstone: Löslichkeitsbestimmungen von Salzen; Tolmei: Ockerfarben; Makintosh: Graphitbestimmung in Mineralien 345; Plaats: Atomgewicht des Kohlenstoffs 345.

Apparate für Laboratorien und chemische Fabriken. Speckhardt: Probennehmer 345; d'Hennezel: automatische Waagen; Stoney: Englisches und metrisches Maass 345; Greiner: Bürette 345; Bourdon: Titrirapparat *345; Licht: Bürette 346; Ducretet: Bürette *346; Welton: Pipette *346; Wallensteiner: Bürette *347; Stohmann und Rechenberg: Brennwerthbestimmung *347; Witz: Versuche in der Berthelot'schen Blombe 354; Berthelot und Vieille: Bestimmung von Verbrennungswärme 354; Diakonow: Calorimetrische Bestimmungen: 354; Gottlieb: Holzbrennwerthbestimmung *354; Schwackhöfer: Brennwerthbestimmungen *355; Scheurer-Kestner: desgleichen 361; Johnson: Extraction mit flüchtigen Lösungsmitteln 363; Landolt: Heisswassertrichter *363; Wollny: Extractionsapparate *364; Langen: Auslaugeapparat 365; Francis: Filtrirpapier 366; Opländer: Heber; Wimpf: Hebevorrichtung *366; Gooch: Anthracen als Filter; Hempel: Laboratoriumsfilterpresse *367; Bachmeyer und Klobukow: Vorrichtung zum Trocknen von Niederschlägen; Haushofer: Filtrirapparat *368; Watt: Schleuderapparat 368; André: Hydropyrometer *368; Beilby: Wärmemessung *369; Seger: Bestimmung hoher Temperaturen 370; Dankers: Controlthermometer; Murrie: Thermometer *370; Blümcke: Thermostat *371; Randolph: Thermostat *372; Veley: Thermoregulator *472; Baumhauer: desgl. *373; Kreusler: desgl. *373; Knudsen: desgl. *374; Fock: Erzielung gleichmässiger Temperaturen *375; Schulze: Thermoregulator 376; Reinhardt: Spirituslampe *376; Müncke: Bunsenbrenner *377; Kalecsinszky: Schwefelsäurebad; Ramsey: Benzolbäder; Lunge: Einfluss von chlorsauren Salzen auf Eindampfgefässe: 378; Zabel und Wähner: Ununterbrochenes Verdampfen von Flüssigkeiten *378; Theisen: Eindampfapparat *379; Gontard: Abdampföfen *382; Furry: Feuchtigkeitsbestimmungsapparat *384; Anschütz und Kekule: Luftbad für Trockenrohre *384; Walter und Yvon: Exsiccatoren 385; Zimmermann: Trockenapparat *385; Pallenberg und Walter: Trockenapparat *386; Wollny: Apparat für fractionirte Destillation *387; Derselbe: Vacuumtrockenapparat *388; Gorboff und Kessler: Destillationsapparat *388; Anderlini: desgl. *389; Schöpfleuthner: Vorlage *389; Schuller: Destillation im luftleeren Raume 391; Rössler: Tiegelschmelzofen *392; Kaiser: Glühofen für Gasfeuerung *392; Meyer: pyrochemische Untersuchungen 393; Pratt: Beschädigte Platingeräthe 394; Stolba: Nickelapparate für Laboratorien 394; Lintner's Druckflasche *395; Müncke: Hochdruckkessel *396; Cross und Bevan: Oxydation der Kohlenhydrate *396; Hartmann: Abziehen flüchtiger Flüssigkeiten 397; Hempel: Apparat zur Herstellung von Fluorwasserstoffsäure *397; Holmes: Ammoniakbestimmung *398; Arnold: Stickstoffbestimmung *399; Flemming-Stark: Chlorbestimmung aus den Chlorkalkkammern *399; Nithack: Zersetzung von Chloriden und Oxychloriden des Magnesiums; La Coste: Dampfdichtenbestimmung hochsiedender Stoffe 400; Klobukow: für niedrig siedende Stoffe; Schiff: Eigengewichtsbestimmung von Flüssigkeiten *401; Morse: Reinigen von Quecksilber *402; Siemens und Halske: Quecksilberluft-

pumpe *402; Stearn: Quecksilberluftpumpe *404; Geissler: desgl. *405; Sundel: desgl. *406; Narr: Verbesserung an Jolly's Pumpe; Quantitative Spektralanalyse; Marcow: Hämoglobinbestimmung; Reichert: anapoklitische Prisma *406; Duboscq: Polarisationsapparat mit Sénarmont'schem Prisma *408; Winkler: Neue Normallösungsbereitung 409; Ulbricht: Kaliumtetraoxalat; Fischer: Methylorange als Indicator; Traub und Thomson: Lakmoid; Joly: Titrirung mit Borsäure 410; Engel und Ville: Maassanalytische Bestimmung von Carbonaten und Bicarbonaten; Draper: Indicator; Dechan: Indicator; Lubarsch: Reversionsnitrometer *410; Allen: Nitrometer *414; Winkler: Reduction der Gase auf den Normalzustand *418; Nienstädt und Ballo: Kohlensäure der Luft 418; Ehrenberg: Gasuntersuchungen 419; Seubert: Analyse gasförmiger hallogenhaltiger Kohlenwasserstoffe 420; Meyer: Gasanalyse *420; Binsfeld: Auffindung von Leuchtgas in der Luft 422; Hüfner: Bestimmung des Kohlenoxydgehaltes im Leuchtgase; Pforten: Absorptionsmittel für Sauerstoff 423; Morley: Trocknen der Gase; Naef: Verbesserung an Orsat's Apparat *423; Bunsen: Ueber capillare Gasabsorption; Osmond: Bestimmung von Schwefelwasserstoff 424; Jacquemin: Nachweis von Cyan; Riedel: Verbesserung am Haarhygrometer 424; Sire: Condensationshygrometer 425; Classen: Elektrolytische Trennungen und Fällungen *425; Luckow: Ausfällung von Metallen 431.

III. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; organisch.

(Seite 433 bis 558.)

Alkohole. Senff: Trockne Destillation des Holzes 433; Koch: Holzdestillation 435; Fawsitt: Holzgeistdarstellung; Poncy: Methylalkoholbestimmung 436; Chancel: Sekundäre Alkohole; Böttigter: Aetherverunreinigung; Vitali: Aetherverfälschung; Norton und Prescott: Aetherbildung 437; Squibbs: Aetherprüfung; Hirschfeld: Chloralhydratprüfung; Short: Chloralhydratbestimmung; Gautier: Chloralreaction; Dacomo: Jodoform; Regnault: Chloroform; Claus, A.: Propylenherstellung.

Organische Säuren. Blair: Werthbestimmung des holzessigsauren Calciums 438; Prüfen von Essig; Hartmann und Hauers: Essigprüfung *439; Hengstenberg: Orleanverfahren 440; Wecker: Essigherstellung 441; Heinzelmann: Essigaroma; Kohnstein: Schwefelsäurebestimmung im Essig; Chemische Fabrik vorm. Hoffmann und Schötensack: Herstellung von Essigsäureanhydrid 442; Nowall: Milchsäureherstellung; Whaite: Milchsäurereinigung; Schaal: Ueberführung von Erdöl in Säuren; Dietrich: Weinsteinreinigung 443; Kämmerer: Weinsteinindustrie Italiens; Klein: Bestimmung des sauren weinsauren Kaliums 444; Adler: Herstellung von Cyanverbindungen 446; Sternberg: Verarbeitung von Gasreinigungsmasse 447; Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning: Bildung von Acetondicarbonsäure 448.

Alkaloide u. dergl. Mandelin: Aconitin 448; Hager: desgl. 449; Plugge: Nachweis von Andromedotoxin; Berneck: Apomorphinreaction; Vulpius: Arbutin; Classen: Vacciniin; Michael: Asparaginreaction; Schiff, H.: Herstellung von Asparaginsäure; Kunz: Atropa Belladonna 450; Lloyd: Berberin; Hanssen: Brucin; Schmidt, E.: Coffein; Denzel: Alkaloid aus Cannabis indica; Giacosa: Untersuchung der Artemisiaarten; Shimoyama: Quantitative Chininbestimmung nach Vry; Haslam: Chininreaction 451; Passmore, F.: desgl.; Koppeschaar: Bestimmung des schwefelsauren Chinins; Hesse: Untersuchung der Chinarinden; Paul und Cownley: Homochinin 452; Comstock: Ueber Apocinchen 452; Kraukau: Cinchoninreaction 452; Squibbs: Cocain; Merck: desgl. 453; Skraup: Ueber Benzoyllecgonin; Gossin: Con-

stitution des Cocaïns; Castaing, A.: Cocaïngewinnung; Hofmann: Coniun-reaction; Donninck: desgl.; Bender: Colchicin; Hilger: Cyclamin; Lafon: Digitalin; Bender: Duboisinherstellung 454; Romm: Evonyminherstellung; Berthens und Mylius: Jouglon; Will: Naringinuntersuchung; Claus: Narceïn; Flückiger: Morphiumbestimmungen; Wainwright: Morphiun; Goldschmidt: Papaverin; Claus: desgl.; Chastaing: Pilocarpinabkömmlinge 455; Bender und Harnack: desgl.; Ladenburg: Piperidinherstellung; Dittmar: Alkaloide 455; Ostermayor: Pyridinkerne 455; Ciamician und Silber: Monobrompyridin; Hantzsch: Pyridinabkömmlinge; Oliveri: Quassiin 455; Cannizzaro: Santoninuntersuchung; Heckel: desgl.; Hanssen: Strychnin und Brucin; Schär: Ueber Nux vomica 456; Shenstone: Monobromstrychnin; Schweissinger: Werthbestimmung der Strychnospräparate; Löbisch und Schoop: Salpetersäurewirkung auf Strychnin; Plugge: Strychnin im Thierkörper; Peckolt: Theestrauch; Jahns: Trigonellin; Tanret: Vincetoxin.

Ätherische Oele und Harze. Breithaupt: Gewinnung ätherischer Oele *457; Goldschmidt und Zürrer: Ueber Carvol 458; Heppe: Citronenölprüfung; Bouchardat und Lafon: Citronenöl 459; Jahns: Eucalyptol; Eyk-mann: Ilicium religiosum; Roll: Jodprobe für Pfefferminzöl; Hager: Prüfung ätherischer Oele; Flückiger: Rosenölprüfung 460; Helm: desgl.; Wallach: Terpene von ätherischen Oelen; Perrenoud: Harzsäuren 462; Praël: Copaivabalsam.

Aromatische Verbindungen. Steinkohlentheerdestillation *462; Lennard: Theerdestillation 468; Mossinger: Thioxen 469; Köhler: Cressylsäure; Schulze: Benzoësäure im Steinkohlentheere 470; Nickels: Handelsbenzol; Weinreb: Phenolbestimmung; Fahlbusch: Roth's Phenol 471; Evan: Phenol in Kreosot; Lazarus: Destillation im Dampfstrom; Lunge: Bestimmung von Ortho- und Paratoluidin; Nietzki: Hexaoxybenzol 472; Fischer: Herstellung von Benzoylacetone 473; Nölting: Darstellung der Phenole; Hofmann: Bromwirkung auf Amide; Schramm: Bromiren; Gnehm: Benzaldehydherstellung; Zimmermann: Gewinnung von Nitrobenzylidenchlorid; Radziszewsky: Bildung von Amidinen aus Nitrilen; Bamberger: Orthodiketone 474; Lellmann: Orthodiamine; Chemische Fabrik vorm. Hoffmann und Schötensack: Spaltungsprodukte des Carbanilid 475; Tessmer: Phenylcyanatverbindungen; Knorr: Phenylhydrazinverbindungen; Schulze: Thiophen; Meyer: Thiophengewinnung aus Theerbenzol 476; Volhard und Erdmann: Thiophensynthese; Paal: Thiophenbildung aus Schleimsäure; Meyer: Thiophenbildung 477; Schiff: Siedepunkt des Thiophen 478; Just: Chinolinsynthese; Bernthsen: Ammoniumbasen von Chinolin; Coste, La: Jodchinolin; Döbner und Miller: Chinolinuntersuchungen; Claus und Cramer: Herstellung von Mononitro- und Dichinolin; Hoogewerff und Dorp: Isochinolin 479; Fischer: Dichinolyle 479; La Coste: Para- und Orthophenylchinolin; Engler und Riehm: Chinolinbasen; Feer und Königs: Methylhydrochinolin 480; Badische Anilin- und Sodafabrik: Herstellung von Tetrahydroparachinanisol 481; Skraup: Herstellung von Parachinanisol; Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brünning: Herstellung der Oxypyrazole 483; Haitinger: Pyridinreactionen 484; Weidel: Verbindungen des thierischen Theers; Ladenburg: Picolin; Hinsberg: Diaminnachweis 485; Gräff: Nitrotoluidine; Nölting und Witt: Dinitrotoluoldarstellung; Nölting: Cumidinabkömmlinge; Hofmann: Beziehung des pentamethylirten Amidobenzols Cumidin 486; Haller: Cumidinuntersuchung 486; Engel: Rohcumidin 486; Anwers: Pseudocumenol 486; Claus: Orthoxylolsubstitutionsprodukte; Nölting und Witt: Paraxylidingewinnung 487; Städel und Hölz: Xylidinuntersuchung 487; Bamberger: Chrysen; Kinkelin: Herstellung von Metha-nitrozimmtaldehyd; Diehl und Einhorn: Herstellung von o.-p-Nitrozimmtaldehyd 488; Scheidel: Vanillinherstellung; Ulrich: Herstellung von m-Methoxy-p-Nitrobenzaldehyd 489; Derselbe: Nitrirung von m-Methoxybenz-

aldehyd 490; Schmitt: Herstellung des salicylsauren Natriums; Derselbe: Herstellung der Carbonaphtolsäuren 491; Heyden: Herstellung substituierter Salicylsäuren; Chemische Fabrik vorm. Hoffmann und Schötensack: Herstellung der Salicylsäure.

Organische Farbstoffe. A. Dem Thier- und Pflanzenreich entstammende.

Kostanecki: Herstellung der Nitrococossäure 491; Liebermann: Cochenillfarbstoff 492; Guignet: Chlorophyll 493; Schunk: Chlorophyllreaction 494; Buchka und Erck: Zusammensetzung des Brasilins; Trimble: Untersuchung von Brasilholzextract; Kertesz: Orseilleextractuntersuchung; Siebolt: Beurtheilung von Farbholzextracten; Fischer und Täuber: Harmin- und Harmalinherstellung; Newby: Farbstoffe aus Traubenrückständen 495; Benedikt: Morinuntersuchung.

B. Theerfarbstoffe. 1) Farbstoffe der Benzolgruppe. Stebbins: Herstellung von Benzylmethylanilin 495; Société des matières colorantes et produits chimiques: Darstellung blauer und violetter Farbstoffe 496; Hofmann: Herstellung eines violetten Farbstoffs 496; Erlenmeyer: Herstellung von Rosanilinfarbstoffen 497; Farbenfabrik vorm. Bayer u. Comp.: blaue und violette Farbstoffe der Rosanilinreihe 498; Lange: Rosanilinbildung beim Nitrobenzolfuchsinprocesse; Schoop: Fuchsinfabrikation *500; Derselbe: Anilinöluntersuchung 507; Williams: Prüfung von Anilinhydrochlorat 509; Badische Anilin- und Sodafabrik: Herstellung von Farbstoffen; Levinstein: Nitroaminherstellung 510; Nölting: Azylinuntersuchung 511; Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brünning: Herstellung von Methachlorbenzaldehyd 511; Erlenmeyer: Darstellung rother, violetter und blauer Farbstoffe der Rosanilinreihe 512; Badische Anilin- und Sodafabrik: Herstellung von Methylviolett 512; Bernthsen: Constitution des Lauth'schen Violett; Fränkel: Methylenblau 514; Kleber und Heidrich: Triphenylaminherstellung; Nölting: blauer Farbstoff der Rosanilinreihe 515; Farbenfabriken vorm. Bayer u. Comp.: Darstellung violetter Farbstoffe; Dieselben: Bildung von Benzidinsulfon 517; Ewer und Pick: Paraamidomethylanilin zur Herstellung schwefelhaltiger Farbstoffe *519; Dieselben: Farbstoffdarstellung aus tetraalkylierten Diamidobenzophenonen mit Phenolen; Dieselben: gelbe und braune Farbstoffe aus Harnstoffen 521; Benedikt und Weselsky: Resorcinblau 524; Bindschädler und Busch: fluorescirendes Resorcinblau 524; Witt: Herstellung von Mononitrosotetramethylmethaphenylendiamin 525; Möhlau: Dimethylparaphenyldiamine, gechlorte; Derselbe: Indophenoluntersuchung 526; Brunner und Robert: Nitroresorcindarstellung 528; Lehmann: Liebermann'scher Farbstoff.

2) Indigofarbstoffe. Badische Anilin- und Sodafabrik: Herstellung von Tetrachlorindigo 528; Müller: Chlorindigo 529; Löw: Untersuchung der Indigodicarbonsäure; Rau: Werthbestimmung des Indigo *530; Rawson: Indigountersuchung; Young und Rudolf: Werthbestimmung des Indigo's *531.

3) Chinolinfarbstoffe. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brünning: Darstellung von Chinolinabkömmlingen 532; Dieselben: Darstellung von am Stickstoff alkylirten Pseudostyriren 433; Hantzsch: Phenyllutidinmonocarbonsäureäther 534; Farbwerke: Entstehung alkylirter Pseudo-oxychinoxyle; Gentil: Herstellung von β -Naphtochinolinsulfosäure 535; La Coste: Herstellung von Chinolindisulfosäuren; Chemische Fabrik vorm. E. Schering: Herstellung von Chinaldinmonosulfosäuren 536; Dieselben: Herstellung rother, violetter und blauer Farbstoffe 537; Reinherz: Herstellung von Bioxypyrenchinon 538; Coninck: Rother Farbstoff 538; Fischer: Flavanilin 538.

4) Azofarbstoffe. Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Comp.: Azonaphtolfarbstoffe 538; Dieselben: Herstellung gelber Azofarbstoffe; Dahl u. Comp.: Herstellung von Azofarbstoffen 539; Vignon u. Comp.: orange-rothe und violette Azofarbstoffe 540; Société des matières colorants: Echte

Azofarbstoffe 541; Monnet u. Comp.: brauner Azofarbstoff 542; Direktion des Vereins Chemischer Fabriken in Mannheim: Herstellung von Azofarbstoffen; Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brünning: Herstellung wasserlöslicher Azofarbstoffe 543; Spiegel: Azofarbstoffe und Bisulfitverbindungen 544; Witt: Herstellung von Azofarbstoffen 545; Meldola: Herstellung von Paranitrobenzolazophenol 545; Meyer: Reindarstellung des salzsauren Thiophenins 546; Nölting: Ueber Benzidinfarbstoffe 546; Ostermeyer: Jodirte Azofarbstoffe.

5) Naphtalin- und Anthracenfarbstoffe. Dahl u. Comp.: Trennung von β -Naphtylaminmonosulfosäuren 546; Dieselben: Darstellung von Azofarbstoffen 547; Leipziger Anilinfabrik Beyer und Kegel: Herstellung von Naphtolmonosulfosäure 548; Claus: Trennung der Naphtolsulfosäuren 548; Liebermann: Naphtachinon; Henriques und Ilinski: Nitrosonaphtol; Hoffmann: Herstellung grüner und braunrother Nitrosonaphtolfarbstoffe 549; Terrisse: Herstellung von Naphtoleosin 549; Gesellschaft für chemische Industrie in Basel: Darstellung gechlorter Phtalsäuren 550; Graebe: Untersuchung der Binitronaphtolsulfosäure 550; Ree: Herstellung von β -Sulfo-phtalsäure 550; Brunner und Chuard: Bildung von β -Amidoalizarin 551; Römer: Constitution des β -Amidoalizarins 551; Perkin: Antrachinonmonosulfosäure.

C. Sonstige organische Farbstoffe. Miller: Kanarindarstellung 551; Gürke: Galleindarstellung 552; Witt: Herstellung künstlicher Farbstoffe aus Gerbstoffen 553; Tolmei: Asphaltbraun 558.

IV. Gruppe.

Glas, Thon, Cement, Mörtel und künstliche Steine.

(Seite 560 bis 639.)

- A. Glasfabrikation. Friedrich: Die orientalische Glasindustrie 560; Tscheuschner: Berechnung der Glassätze; Benrath: Glasmosaik 568; Frank: Technik der venetianischen Mosaik 569; Schwarz: Untersuchung venetianischer Mosaikgläser von Salviati; Marx und Wallensteiner: Untersuchung kupfriger Glasköpfe 572; Schott: Herstellung von Milchglas 573; Tedesco: Milchglasherstellung; Weinreb: Kryolithglas; Compagnie général du verre et du cristale trempé: Opalglashärtung 576; Kücken: Glasüberzug auf körperlichen Gegenständen 576; Dralle: Anlage und Betrieb von Glasfabriken 577; Lürmann: Wannenlage mit Gasheizung; Steinäcker: Glasofen; Bertrand: Bewegliche Wanne *577; Schulze-Berge: Glasofen *577; Heinike: Formapparat für Flaschenmundstücke 579; Heye und Eigel: desgl.; Kuhlmann: Handarbeit in Glashütten; Heckert: Glasverzierung an durchbrochenen Metallgebilden; Uhrgläser; Siemens: Hartglasherstellung; Fischer: Zerschneiden von Glasflaschen 582; Wartha: Löslichkeit von Glas beim Kochen mit Wasser; Knoop: Mattieren durch Sandblasen; Fabian: Versilbern von Lampenglocken; Heckert: Perlmosaik; Simpson: Glasfärbung 582; Blüthgen: Herstellung von Glasmalereien; Brunfaut: Gesponnenes Glas; Herstellung japanesischen Zellschmelz auf Porzellan und Kupfer 583; Warburg: Electrolyse des Glases 584; Propfe: Wasserglas aus Melasseentzuckerungslaugen.
- B. Thonindustrie. Weinberg: Kaolinlager im Südwesten Russlands 585; Kosmann: Feuerbeständige plastische Thone Ober- und Niederschlesiens; Seger: Zusammensetzung Meissener Kaoline 586; Bischof: Zusammensetzung des Lößthainer Thon 587; Seger: Herstellung von Schmelztiegeln; Stolba: Aufschliessen der Silicate 589; Jochum: Thonuntersuchungen 590; Bischof: Briesener Thon; Otto: Verhalten feuerfester Steine gegen Salze;

- Böhme: Prüfung der Wetterbeständigkeit von Ziegelsteinen 591; Blümcke: Ziegelsteinprüfung durch Frost *591; Seger: Entwurf für Ziegeluntersuchung 593; Scheidhauer: Feuerfeste Stoffe 595; Böhme: Druckfestigkeitsbestimmung von Thonrohren; Roessler: Thonwaarenfärbung durch Metalllösungen; Gantter: Untersuchung irdener Geschirre 596; Sonntag: Herstellung von Majolika 597; Krzen: Glasurauftragung auf rohe Kacheln 598; Fischer: Seegerporzellan 599; Sarnow und Wibel: Untersuchung keramischer Erzeugnisse Mexikos 599; Schmidt: Ueber polychrome Terracotta von Villeroy und Boch 600; Muzika: Thonschlammapparat; Bolze: Stachelwalzwerk; Vincent: Formmaschine für Dachziegel; Schlickeysen und König: desgl.; Diesener und Rohrmann: Thonröhrenpressen; Pabst: Ziegelpresse; Steinau und Schlickeysen: desgl.; Gesellschaft Minton: Giessen von Porzellangegegenständen *601; Ohle: Ziegelbrennofen 602; Hetschold und Düberg: desgl.; Thiele und Wegmann: Flammofen für Kalk- und Cementbrennen; Peipe: Ziegelbrennofen *602; Thonwaarenfabrik Schwandorf: Gaspfeifenfeuerung *603; Augustin: Ofenconstruction 604; Steinäcker: Brennofen 605; Düberg: Ringofen; Haag: Thonwaarenverzierung; Gehring: Thonwaarenüberzug; Ziegel-Statistik.
- Cement. Morel: Walzenstuhl zum Cementvermahlen 606; Müller: Ringofen für Cement *606; Dufour: Cementbrennofen *607; Steinäcker: Schachtöfen mit Gasfeuerung 607; Dietzsch: Ausfütterung eines Cementbrennofens 607; Hoffmann: Brennkosten des Cementes; Jauschke: Ringofen für Cement 609; Olschewsky: Ringofen; Böhme: Apparat zur Herstellung von Versuchskörpern *609; Delbrück, Böhme, Toepffer, Dyckerhoff und Gebr. Heyn: Prüfung des Rammapparates 613; Dyckerhoff: Wasserzusatz bei Mörtel und Cement 614; Dyckerhoff: Ueber Cementmörtelproben 615; Nagel u. Kaemp: Rammapparat für Cementproben *615; Normen über Cementverkauf und Prüfung 617; Delbrück: Das Michaelis'sche Geheimmittel 618; Meyer: Freier Kalk im Cemente 620; Dyckerhoff: Bericht über Beimengungen zum Portlandcemente; Fresenius: Cementanalysen 621; Schott und Delbrück: Glühverlust der Cemente 623; Dyckerhoff: Eigengewicht des Cementes; Heintzel und Manske: desgl. 624; Dyckerhoff: Druckfestigkeitsbestimmung bei Cementen 624; Delbrück: desgl. 625; Frühling: Reinheitsprüfung von Cement; Beschluss über Zumischung zu Cementen 625; Verzeichniss der Cementfabriken 626; Tetmajer: Festigkeitsverhältniss der Cemente 628; Delbrück: Cementfälschung; Böhme: Zusammenstellung von Cementproben 628; Derselbe: Cementuntersuchung auf Volumbeständigkeit 629; Spoor: Portlandcementprüfung 630; Fajja: Cement; Tetmajer, Hauenschild und Schott: Vorschläge einheitlicher Bezeichnung von hydraulischen Bindemitteln; Bosse und Wolters: Homogenisirung der Cemente und Puzzolancement 632; Dyckerhoff: desgl.; Trautwine und Adriani: Cementmörtel 633; Mills: Cementverbesserung; Cooper: Herstellung von Portlandcement; Ransome: Cementherstellung; Chabrand: desgl.; Neumüller: Entwicklung der Cementindustrie.
- D. Kalk, Mörtel, Gyps und künstliche Steine. Fischer: Serpulituntersuchung 634; Dannenberg: Gasringöfen 634; Wellmann: Kalkbrennen 634; Lehnartz: Apparat zum Kalklöschen 634; Böhme: Zugfestigkeit von Kalkproben; Dittmar: Zug- und Druckfestigkeitsproben bei Kalk- u. Sandgemischen 635; Michaelis: Löschkalkprüfung; Rosenthal: Herstellung rissfreier Cementkörper 636; Hudson: Betonherstellung 637; Dennstedt: Härten von Gypsabgüssen; Julhe: desgl.; Mallion: desgl. 638; Dechend: desgl. 638; Sode-rini: desgl.; Grundmann: Härten von Magnesiagüssen; Becker: Marmorbildung; Böhme: Druckfestigkeitsbestimmung an Gesteinsarten; Booth: Herstellung von Graphittiegeln; Müller: Herstellung Majolika ähnlicher Metallplatten; Société international du fil hélicoïdal et des agglomérés métalliques pour l'exploitation et le travail des roches et minerais in Brüssel: Schleifmittel 639.

V. Gruppe.

Nahrungs- und Genussmittel.

(Seite 640 bis 958.)

Mehl und Brod. Bennecke: Kornraden im Mehl 640; Halenke und Möslinger: Erscheinungen beim Backprocesse; Finkener: Unterscheidung von Reis- und Buchweizenmehl 641; Balland: Mehlaufbewahrung 642; Girard: Zusammensetzung der Mehle 644; Balland: Brodgährung; Dürkoop und Vicars: Maschine zur Bisquitherstellung; Dietze: desgl. für Zwieback 644; Spoor: für Kuchen 644; Werner: Teigknetmaschine 644; Boldt: Teigtheilmaschine; Dathis: Backofen *644; Urbanitzky: Backofen *647; Olsen: Backofenthüre 648; Seidel: Backherd; Mansiot: Backofen; Kade: Backherd.

Stärke und Dextrin. Heine: Kartoffelanbauversuch 648; Fleischer: Kainitdüngung für Kartoffeln; Saare: Stärkegehaltsänderung beim Aufbewahren der Kartoffeln; Tschirch: Stärkeuntersuchung *649; Portele: Maisuntersuchung 654; Kreusler: Klebereis 657; Dafert: Stärke aus Hirse; Mack: Herstellung von Reisstärke *657; Müller und Decastro: Stärketrennung von Kleber 658; Wagner und Gillitzer: Stärkebreisiebe; Günther: Pülpe 658; Uhland: Stärkekekuchen 659; Virneisel: Kartoffelfruchtsaft; Passburg: Stärketrocknungsapparat; Fehrmann: desgl. *659; Sostegni: Reisstärke 660; Brown und Morris: Wirkung der Diastase auf Stärke und Untersuchung der nicht krystallisirbaren Produkte 660.

Zucker. 1. *Stärkexucker* 670; Hannover: Titrirung von Maltose 670; Kruis: Ausführung Reischauer's Zuckerbestimmung; Markl: desgl. 672; Maumené: Glykosebestimmung; Girard: Normallösung für Zuckertitrirung 673; Wein: Bestimmung der Maltose; Stärkezuckerfabrikation im deutschen Zollgebiete 674.

2. *Rübenzucker.* Bredtfeld: Werthschätzung der Rübensaat 674; Braun: Zuckerrübensamen 675; Horsky: Rübensamenzucht 675; Wrede: Zuckerrübenanbau; Lach: Beschattete Rüben; Märcker: Rübenanbauversuche; Malkhoff und Ladureau: desgl. 676; Braune: Rübenanbauversuch unter Anwendung der Elektrizität 676; Marek: Keimfähigkeit der Runkelrübenknäule; Hollrung bez. Corenwinder: Rübenbau 677; Wollny: Behäufelungskultur; Rimpau: Stammrüben; Marek: Dichtenbestimmung ganzer Rüben; Rübenanbauversuche 678; Knöfel: Reinertrag des Rübenbaues; Hanamann: Haltbarkeit geköpfter und nicht geköpfter Rüben; Koch: Rübenaufbewahrung in Miethen; Pfeifer: desgl.; Bruckner: Berechnung des Rübenwerthes 679; Humbert: Rübenbezahlung 679. — Saftgewinnung. Habrich: Rübenwaschmaschine 680; Thiessen: desgl.; Lehnartz u. A.: Rübenschnitzelmaschinen; Société Cail: Entsaftung in Verdrängungsfilterpressen 680; Mayer: Diffusionssiebe *680; François: Diffuseur 681; Wernicke: desgl. *681; Bolzano, Tedesco u. Comp.: desgl. 682; Monceau: Schnitzeldiffusion 682; Dujardin: Diffusionsapparate 683; Schupp: Diffusionsbatterie; Fischer und Stiehl: Diffusionscontrolapparat; Divis und Schwarz: Regulatoren der Diffusionsarbeit; Iseemann: Trocknen von Rübenschnitzeln; Riekes: desgl. *684; Märcker: Schnitzelfütterungsversuch 684; Liebscher: Schnitzelaufbewahrung. — Saftreinigung. Société de Raffinage spécial des Mélasses: Saftreinigung innerhalb der Schnitzel 685; Drost: Kohlensäurearbeit; Ehrenstein: Reinigung mit Aetzkalk; Lesser bez. Heffter: Reinigung mit Kalk; Pellet: Scheideschlammmentzuckerung 686; Waschapparat für Kohlensäure *686; Forstreuter: Saturationsgefäß *686; Holdefleiss: Scheideschlammproben 687; Lauke: Saftreinigung; Fritsche: desgl.; Preising: desgl.; Becker: desgl. 688; Neumann: Scheideschlammuntersuchung; Schubert: Schwefligsäureverfahren 689; Libus: desgl. 690; Pellet: Scheidung mit Kalk; Brand: desgl. 690; Dubke: Saftreinigung 691; Fölsche: Saturationsapparat; Schirmer: Schwefligsäurearbeit; Degener: desgl.; Berg-

- mann: desgl. 693; Bercht: Raffinirarbeit mit geschwefeltem Zucker 694; Bohlig: Filtrationsmittel; Société nouvelle de Raffinerie de sucre: Zuckersaftreinigung 695; Kleemann: Saftreinigung mit Braunkohle; Bodenbender: Knochenkohlefiltration 696; Moscenk: desgl.; Landolt: Wirkung elektrischer Ströme auf Zuckerlösung; Hennekeler: desgl.; Görz: desgl. 697; Kircher u. A.: Filterpressen; Scheerer: Filter; Hallström: Vacuumapparat 697; Weigl: Liegende Verdampfapparate *698; Hambruch: Verdampfapparat 699; Halpaus: desgl. *699; Greiner: Brüdenniederschlagsvorrichtung 700; Wüstenhagen: Brüdendampfausnutzung; Hanslin und Gutsche: desgl. *700; Hambruch: Verdampfapparat *700; Müller: desgl. 701; Rustenbach: Colonnenverdampfapparat *701; Jarzymovsky: Verdampfapparat 702; Killeux, Kasalovsky u. A.: desgl.; Cech: Schlamm aus einem Robert'schen Apparat; Wulff: Zuckerkrystallisation; Rotter u. A.: Schleudern; Stewart: Schleuderapparat *703; Racymäcker: Weisswaareherstellung 703; Casamajor: Raffinerieklärsel 705; Fesca: Herstellung von Zuckerplatten und Streifen; Tietz: Zuckerplatten; Napravl: Stangenzucker; Düring: Ritzmaschine; Lippmann: Explosion durch Zuckerstaub; Lippmann: Die sogenannten unbestimmbaren Zuckerverluste der Raffineriearbeit. — Melasseentzuckerung. Kasalovsky: Osmoseapparat 715; Leplay: Osmose; Sukup und Wagner: Osmoseapparat 716; Wagner bez. Weyr: Osmose 716; Daix: Osmotisches Superkalksaccharat; Gawalovsky: Osmosewässer 717; Leplay und Druelle: Salpeter aus Osmosewasser 718; Zapotil: Ertrag der Osmose; Frost: Ausscheidungsverfahren; Langen bez. Weyr: desgl. 720; Wolff: Kalkverfahren 721; Scheibler: Monostrontiumzucker 721; Lippmann und Lunge: Verarbeitung der Rückstände beim Strontiumverfahren 721; Sidersky: Löslichkeit von Strontian in Zucker 724; Dureau: Strontianverfahren; Leplay: Zuckerabscheidung mit Strontian 724; Trobach: Melasseentzuckerung mittels Alkohol 724; Nugues und Vivien: desgl. 726; Lippmann: Zuckergewinnung mit Säure und Alkohol 726. — Zucker als Viehfutter. Kirchner: Melassenfütterung 727; Lawes bez. Werner: Fütterungsversuche; Zimmermann: Zucker für Schweine; Holdefleiss: desgl. für Ochsen 728. — Untersuchungsverfahren. Paschen: Rübenprobeentnahme *728; Kuntze und Stammer: Schnitzelmühle 729; Holtrung: Markgehaltsbestimmung; Chrzaszcewski: Alkoholbreipolarisation; Suchomel: Alkoholextraction 730; Herrmann und Tollens: Zuckerbestimmung in Rüben; Degener: Bleiessig einfluss auf Nichtzuckerbestandtheile der Rübe 731; Clerget: Inversionsverfahren 735; Tollens: Raffinose in Melasse 736; Scheibler: Raffinose beim Strontianverfahren 738; Lippmann: Raffinose aus Rübensaft 739; Pellet und Biard: Raffinosenachweis in Melasse; Loiseau bez. Beaudin: Raffinose 741; Degener: Pluszucker 741; Bodenbender: Invertzuckerbestimmung; Patterson und Biggart: Invertzuckerbestimmung 742; Pauly: desgl. 743; Schulz: desgl. 744; Bodenbender: Invertzucker in Raffinerien; Lippmann: Prüfung auf Invertzucker 745; Gubbe: Drehungsvermögen von Invertzucker; Burkhard: desgl. 746; Herzfeld: Invertzucker 747; Spor und Urech: Rohrzuckerinversion 753; Conrad: Zuckersäuren; Sickel: Polarisation 754; Ladureau: Inversion; Schulze und Bosshard: Glutaminabscheidung; Degener: Klärungsmittel 755; Leplay bez. Lippmann: Optisch neutraler Zucker 755; Divis: Eigengewichtsbestimmung von Rübensaft 757; Burkhard: Alkalitätsbestimmung 757; Leplay: Melassenproben 759; Mendes: Bestimmung flüchtiger Säuren in Melassen 759; Andouard: Zuckeranalyse 761.
3. *Rohrzucker.* Schulze: Schneidemaschine für Zuckerrohr 761; Perret bez. Stade: Diffusionsapparate; Luthy: Zuckerrohrindustrie Floridas; Wiley: Zuckerindustrie der Vereinigten Staaten 762; Spielberg: Zuckerfabrikation in Tucuman; Rohrzuckerindustrie Brasiliens 763; Yale: Bagassetrockenapparat.
4. *Sonstige Zucker.* Kohlrausch bez. Köhler: Sorghumzucker 763; Grosjean: Sorghumanbau; Ahornzuckerproduktion der Vereinigten Staaten; Sorghumzuckerproduktion; Japanischer Zucker 764; Aubert und Giraud: Saccharose durch Elektrizität; Cazeneuve: desgl. 765; Mowrazucker; Stokes und Bodmer:

- Rohrzucker neben Milchzucker; Lorin bez. Geissler: Milchzuckerbestimmung; Scheibler: Eintheilung der Zuckerarten; Herrmann: Saccharin 766; Kiliani: Isosaccharin 765; Fahlberg: Sog. Saccharin 766; Stutzer: Fahlberg's Saccharin 767; Fischer: desgl. 767. — Statistik. Fischer: Entwicklung der deutschen Rübenzuckerindustrie 767; Melasseentzuckerung 771; Zuckerproduktion Deutschlands 772; Oesterreich-Ungarns Rübenzuckerindustrie 773; Zuckerproduktion in Frankreich 774; Russland 776; Belgien, Dänemark, Schweden, Italien, Ostrumelien, Grossbritannien und Vereinigte Staaten u. s. w. 776; Zuckerraffinerien 780.
- Die Gährungsgewerbe. A. *Gährung und Hefe*. Malz: Reine Hefe 781; Delbrück: Hefenreinzucht; Will: desgl. *781; Jacobson: Reine Bierhefe 784; Aubry: desgl. 785; Jörgensen: Reine Oberhefe 786; Hayduck: Einfluss des Wassers auf die Gährkraft der Hefe 786; Herwert: desgl. 788; Gintl: Hefenprüfung; Saare: Hefenproben auf Trieb- und Gährkraft 789; Wackenhuth: Kranke Hefe 790; Stephan: Samenhefe; Preusger: Presshefesieliapparat *790; Errera: Glykogen in Bierhefe 791; Salamon und Mathew: Bierhefenasche; Buchner: Sauerstoff bei Gährung 792; Bourquelot: Gährungsversuch; Maumené: Auswählende Gährung; Mendes: Bierhefe; Hansen: Alkoholgährungspilz; Büsgen: Aspergillus oryzae 793; Wiesner bez. Gaunersdorfer: Gummiferment.
- B. *Wein*. Lestelle: Weingärtenschutz 793; Coudures: Phylloxera; Barth: Mostvergährung; Moritz: Mycoderma vini 794; Fremery: Californische Weine; Ballo: Hygrothermant *794; Fresenius und Borgmann: Naturweinanalysen 795; Moritz: Weinanalysen 796; Schaffer: Trockenbeerweine; Weigelt: Kunstweinbereitung 797; Sonnenschein: Zuckerbestimmung im Wein; Geissler: Weinfälschung; Peter: Weinextractbestimmung 797; Weigelt: Extractbestimmung 798; Strohmeyer: Weinfärbung 798; Cazeneuve und Lepine: desgl. mit Theerfarben 799; Girard und Pabst: desgl. 800; Charles: Nachweis schwefelhaltiger Farbstoffe; Chiappe: Weinfärbemittel; Bordeauxrothnachweis; Terreil: Farbstoff der schwarzen Weinbeeren 800; Krohn: Rothweinuntersuchung 801; Rösler bez. Weigert: Kellerwirthschaft und Schwefligsäure im Wein.
- C. *Bierbrauerei*; Gerste und Malz; Märcker: Gerstenanbauversuche 801; Lintner: Ueber Gerstenzusammensetzung 802; Marx: Gerstenuntersuchungen; Belohoubek: Qualitätsverschlechterung böhmischer Gerste; Lintner: Ueber bayrische Gerste 804; Printz: Gerstenabschneider *805; Schneider: Gerstenprober *805; Lange: desgl. *806; Entel: Herstellung von Keimtellern *806; Rempel: Ausführung der Keimprobe; Wittelshöfer: Beurtheilung von Braugerste 807; Aubry: Ueber Keimungsenergie; Hollrung: Koimapparat 808; Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin: Normbestimmung über Gerstenhandel; Franke: Einfluss der Gerste auf den Bruch des Bieres 809; Kempe, bez. Noback: desgl.; Reinicke: Das Waschen quellreifer Gerste 810; Schnell: Weichverfahren im Quellstock 810; Schulze und Flehsig: Amidbildung beim Keimen der Gerste 811; Brasse: Diastasenwirkung auf Stärke 812; Szymanski: Peptonabscheidung aus Gerste und Malz; Cabanis: Gerstensorten 813; Koppel: Kühl- und Lüftungsvorrichtung für Mälzereien; Galland: Pneumatische Mälzerei *813; Schilcher: desgl. *815; Behr: Mechanische Malzbereitung 819; Göger: Temperatur auf der Wachstenne; Delbrück: Kleistertrübes Bier; Lintner: Weichreife der Gerste; Behrend: Ueber Malztrocknung 820; Steinecker: Doppeldarren *820; Tomkins, Courage und Cracknall: Malzdarrrenheizungsanlage 821; Büchner: Malzbeschaffenheit; Balke: Einfluss der Darrtemperatur auf die Malzbeschaffenheit; Derselbe: Lagern von Malz 822; Lintner und Aubry: desgl.; Belohoubek: Physikalische Untersuchung von Darrmalz 824; Lintner: Prüfung diastatischer Wirkung von Malzauszügen 825; Szymanski: Malzpeptongewinnung 826; Société anonyme général de Maltose in Brüssel: Maltoseerzeugung 827; Maltosesyrup von Mais 830; Dubrunfaut-Cuisinier's Maltoseverfahren für Brauereien 831; Delbrück, bez. Noback: Beurtheilung des Brauwassers 832; Reinke: Gyps-

zusatz zum Brauwasser 833; Gregory: Zimmer's Würzeschleuder; Mallat: Vorrichtung zum Würzeabziehen; Gerwais: Transportable Brauerei; Franke: Maischprocess; Holzner: Malzausbeuteberechnung 834; König: Biertreberuntersuchung 836; Märcker: Trocknen der Treber; Aumann: desgl. 837; Gäbler: Reis für Brauzwecke 837. — Hopfen; Griess und Harrow: Cholinachweis im Hopfen 837; Griessmayer: Lecithinvorkommen im Hopfen 838; Fries: Asparagin im Hopfen; Kempe: Apparat zum Hopfenkochen; Hayduck: Bedeutung des Hopfens für die Haltbarkeit des Bieres 839; Delbrück: Hopfenmischung 842; Noback und Rösicke: Hopfenersparniss; Deinhardt: Versuch über Hopfenkochen; Eichfelder: Apparat zur Absorption der Schwefligsäure für Hopfendarren 844; Kalai, Herzfeld und Kohn: Maischkühlung durch Ammoniakgas 844; Blank: Würzekühlapparat *844; Lawrence: Ueber Wellblechversteifungen an Kühlern 845; Klier: Berieselungskühler; Fischer: Kühlapparat; Hochmuth, bez. Baumgärtner: desgl. *845; Schwabe: Kühlschiffe 846; Grönlund: Hefenbildung auf Kühlschiffen 846; Delbrück: Einfluss der Bakterien auf untergährige Biere und das Rothwerden der Weissbiere; Hirth: *Sarcina* im Biere 847; Reinke: *Sarcinae*influss auf Bier 848; Vollmar: Schimmelverhütung bei gährungsfähigen Flüssigkeiten; Kempe: Herführen der Hefe; Jonassen: Haltbare Biere durch Ober- und Unterhefe; Wernicke: Pichapparat 849; Theisen: Pasteurisirapparat *849; Schwarz: Haltbarkeit des Bieres; Rosing, bez. Bötzwow: Brauereieinrichtungen; Schröder: Berliner Weissbier; Lintner: Bier mit flüssiger Kohlensäure 852; Holzner: Bayerns Bierbrauerei; Erhard: Champagnerbier; Untersuchungsverfahren; Märcker: Kjeldahl's Verfahren für Malz 853; Reinke: dasselbe für Hefe und Würze; Bertschinger: Säuregehalt des Bieres; Holzner: Salicylsäure im Biere; Hilger, bez. Prior: desgl. 854; Schwarz, Willemer, bez. Vogel: desgl. 855; Kayser: Süssholz in der Brauerei; Vogel: desgl. 856; Holzner: Farbmaltz und Zuckercouleur; Reichsgericht: desgl. 857; Guyot: Pariser Bier; Statistik: Deutschland 858; Italien 861; Grossbritannien 862.

D. *Spiritus*; Märcker: Stärkebestimmung in Körnerfrüchten 862; Soxhlet: desgl. 864; Rempel: Malz 863; Dickmaischnung; Höper: Concentrirte Maischen; Stenglein, bez. Delbrück: Dickmaischnungsverfahren 866; Böhme: Maischapparat; Delbrück: Gährung der Dickmaischnen 867; Wilke: Dickmaischnen 870; Bechstein: Vormaischnbottich *870; Retter: Maisch- und Kühlapparat; Hentschel: Kühler; Bechstein: Maischkühler 872; Müller, bez. Gontard: desgl.; Kuhn: Maisverarbeitung 873; Kaln: Potatenspiritus; Ulbricht: Kürbisverarbeitung; Briem: Rübenbrennerei 874; Meyer: Bakterienfreie Hefe; Gosslich: Gährbottichkühler *874; Salzmann: Destillircolonne *875; König u. A.: Destillirapparate 875; Heckmann: Rectifikationscolonne *876; Nägeli: Destillation der Elutionslauge *876; Galland: Spiritusrectifikation *877; Schmidt: desgl. *878; Mallet u. Pagnier: Destillircolonne *879; Bechaux: Ununterbrochene Destillation; Moral: Gewürzsprit *880; Blaufus-Weiss: Destillirapparat; Rempel: Colonnenapparat; Geissler: Analysen von Kartoffelschlempe 881; Kassner: Solanin in Schlempe; Hatschok: Schlempekuchen; Hencke: Schlempefutter; Soxhlet: Getrocknete Schlempe 882; Höper: Schlempetrocknung *882; Präber: Schlempeofen *883; Bersch: Liqueurverbesserung; Amthor: Nachweisung von Caramel 884; Hager: Unterscheidung von Kornspiritus und Kartoffelspirit 885; Gerlach: Wasseralkoholgemisch; Betriebsresultate von Brennereien; Statistik 886.

Milch, Butter und Käse. Schrodtt: Milchverwerthung 888; Müffelmann: Fettgehalt der Milch 889; Schischkoff: Kunstmilch; Fleischmann und Niermann: Milchbezahlung; Fleischmann und Berendes: Schleuderverfahren; Benzon: Kunstmilch; Scherff u. A.: Milchconservirung; Wiley: Bestimmung des Milchezuckers; Fleischmann: Büffelmilch 890; Vieth: Ziegenmilch; Thörner: Milchuntersuchung; Quesneville: desgl. 891; Fleischmann, bez. Adams: Fettbestimmung 892; Cselko: Soxhlet'sches Verfahren; Liebermann, Wolff und Geissler: Fettbestimmung; Vieth bez. Hanen: desgl. 893; Halenke und Möslinger: Milchanalyse; Rudolphi: Butteraufbewahrung 894;

Schmitt, Taylor, bez. Horsley: Butteranalyse; Liebschütz: Moore, bez. Mayer: desgl. 895; Herz: Schwarzer Käse; Hueppe: desgl. 896; Klenze: Käseverdauung; Kunstfettkäse 897; Röse und Schulze: Emmenthaler Käse 898; Eugling: Labferment; Vaughan: Giftiger Käse 899; Haccius: Kefyr; Biel: desgl. 900; Vieth: Kumis.

Fleisch und Conservirung desselben. Bunge: Rindfleisch 902; Mignon und Rouart: Fleischkühlung; Leyn: Fleischtransport; Palmer: desgl. 903; Wikart: Fleischconservirung 904; Ripberger u. A.: Conservierungsmittel; Stutzer: Fleischpräparate 905; Dannecy: Fleischpulver 906; Schmitt: Fleischpepton; Geissler, bez. Stutzer: Pepsin.

Kaffee, Thee und Cacao. Gülpen: Rösttrommel 907; Gigli: Kaffeeuntersuchung; Guimaraes: Kaffeeegenuss; Beckurts und Kauder: Cichorienanalysen; Hanausek: Lupinenkaffee; Lobeck: Löslicher Cacao; Herz: Cacaoprüfung 908; Takayama: Thee.

Sonstige Nahrungs- und Genussmittel und deren Untersuchung. Hager: Kunsthonig 908; Hänle: Honigprüfung; Barth: desgl. 909; Herzfeld: Invertzucker 913; Wagner: Kartoffelnkochen; Hungerbühler: Kartoffelanalysen; Müller: Süsse Kartoffeln 914; Heyer: Getrocknete Kartoffeln; Geissler: Hafermalz; Lippmann: Vanillin im Spargel 915; Habermann: Lupinenentbitterung; Hundhausen: Kleber; Ogata: Genussmittel und Verdauung; Hager: Aloenachweis; Hilger: Pfeffer, Thee und Mehl; Planchon, bez. Landauer: Pfefferfälschung 916; Röttger: Pfefferproben 917; Möller: Nelkenzimmt; Sacc, bez. Weiske: Baumwollsamensamen; Kellner: Einsäuern der Runkelrübenblätter; Jäger: Braunheu 918; Harz: Fischfutter; Voigt: Futtermittel 919; Schulze und Bosshard: Vernin; Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl von Morgen 920; Czezetka, Bosshard u. A.: desgl. 921; Brunemann u. A.: desgl. 922; Wilfarth: desgl. mittels Quecksilber 924; Stutzer: Kjeldahl's Verfahren *926; Gattermann: Stickstoffbestimmung 928; Longi: Amide; Bosshard: Amidosäuren 929; Statistik.

Wasser. Hann: Einfluss der Gebirge auf Niederschläge 930; Französische Mineralwasser; Kohlrausch: Elektrische Leitung des Wassers; Lepsius: Sauerstoff im Grundwasser *931; Dupre: desgl. 933; Lenz: Bestimmung organischer Stoffe; Gautrelet: Typhus durch Trinkwasser; Becker: Bakterienuntersuchung; Vyvere: Grenzwerte für Trinkwasser; Lory: Eiserne Wasserleitungsröhren 934; Thörner: desgl. 936; Venable: Verzinkte Leitungsröhren 938; Reichardt: Trinkwasser; Pariser Wasserversorgung; Perissini: Temperatur des Leitungswassers; Wasserbedarf; Elektrisches Filter 939; Broyer, bez. Chamberland: Filter *939; Olschewsky u. A.: desgl. 940; Austen: Wasserreinigung mit Alaun; Dixon: desgl. mit Kalk; Anderson: desgl. *940; Meyer: Kesselstein 941; Zimmermann u. A.: Sog. Kesselsteinmittel 942; Kunheim und Raydt: Mineralwasser mit flüssiger Kohlensäure *946; Favarger, bez. Beretz: Mineralwasser *948; Koch u. A.: Festigkeit des Eises 949; Rothe u. A.: Eisschränke; Ihening: Eiskeller; Neubecker, bez. Linde: Eismaschinen 951; Schwirkus bez. Osenbrück: Klaroie; Windhausen: Vacuumemaschine *951; Egels: Schwefelsäureconcentrirung bei Eismaschinen *952; Welz: desgl. *953; Kux: desgl. *954; Eismaschinenprüfung 955; Patten bez. Fixary: Eismaschine 957; Neubecker: Eiskühler; Pictet: Verdunstungsflüssigkeit; Vincent: Kritische Temperaturen 958.

VI. Gruppe.

Chemische Technologie der Faserstoffe.

(Seite 959 bis 1075.)

Thierische Faserstoffe: Chludsinsky: Zusammensetzung der Schafwolle 959; Patry: Wollentfettung 960; Tromsal: Wollwaschen; Emontz: Carbonisirofen *960; Löbner: Bleichen mit Wasserstoffsperoxyd 961; Engelhardt: Fetten der Wolle.

Pflanzenfasern. Kayser: Byssusgewebe 961; Danzer: Baumwollpflanze; Compagnie de Cosmos: Behandlung von Pflanzenfasern 962; Sisal; Arnoldi: Festigkeitsprüfung 963; Ballo: Wäschereinigung.

Bleicherei, Färberei und Zeugdruck. Lunge: Chlorbleiche 965; Derselbe: Wasserstoffsuperoxyd 966; Thompson u. Rickmann: Chlorbleiche; Martin: Bleichen 967; Hermite: Elektrische Bleiche *967; Lidoff u. Tichomiroff: desgl. 968; Naudin: Bleichen mittels Elektrizität *968; Cross u. Rickmann: Chlorbleiche; Rzehak: Strohbleiche 969; Zwick: Glanzstärke; — Apparate für Färbereien; Fischer: Schleuder *969; Obermaier: desgl.; Stolz: Wollfärben 970; Durchziehmaschinen *970; Wever: desgl. *971; Hauboldt: desgl. *972; Booth, bez. Robertshaw: Garnfärbmaschine *973; Strähnauswindemaschinen 974; Zillessen: Garnwaschmaschinen *975; Durançon u. Lapiere: desgl. *976; Straub: desgl. *976; Sulzer: Garntrockenmaschine *977; Vincent bez. Lyon: Kleidungsstückfärberei 978; Preibisch: Anilinschwarz *978; Hoffmann: Trockenapparate 981; Jahr: Spannmaschine *982; Rohn: Garnmangeln; — Beizen 982; Hirzel, Witt u. A.: Oxalsaures Antimonoxydkali; Köhler: Antimonbeize 985; Liechi u. Schwitzer: Verhalten der Chromoxydsalze 988; Lauber u. Weinreb: Chlorsaures Chromoxyd 991; Silberberg bezieh. Köchlin: Chrombeize 994; Schmid: Chrombefestigung 995; Köchlin: Eisenbeize 996; Barnes: Titanbeize 997; Reber: Blutlaugensalz; Wolf: Thonerdebeize für Baumwolle 998; Liechi u. Suida: Theorie des Alizarinrothes 1000; Steel: Tanninbeize 1010; Collin u. Benoist: Weidküpe; Waldstein u. Müller: Färberei 1012; Congorothfärberei; Clarke: Färben gemischter Stoffe 1013; Jute schwarz färben; Schmid: Gallocyaninfärberei; Ulrich: Druckblau 1017; Goldenberg: Alkylirte Weinsäure; Breuer: Handdruck auf Wolle 1019; Scheurer: Roth auf Küpenblau 1020; Costobadie: Indigodruck 1022; Underwood: desgl. 1023; Vignet: Druck; Witt: Kattundruck; Zürcher: Anilinschwarz 1031; Dietze: Metalldruck 1032; Ducancel: Schlichte; Fischer: Elektrizität und Wachtuchfabriken.

Papier. Behr: Holzzellstoff 1033; Young: Zellstoff mit Salpetersäure; Wheelwright: Sulfitkocher *1033; Francke: Drehende Kocher *1035; Sulfitkocher *1035; Routledge: Bleikocher 1036; Gottstein: Liegende Kocher 1036; Franck: Sulfitstoff; Ritter u. Kellner, bezieh. Makin: Bleiverkleidung für Kocher 1037; Leonhardt: Reinigen des Zellstoffes 1038; Hoyer: Holzzellstoff; Oesterreichischer Verein für chemische Produktion: Wiedergewinnung von Schwefelnatrium; Rasch u. Kirchner: Holzstoff 1039; Guichard: Papierabfälle; Hoyt bez. Korschilgen: Holländer 1040; Vessier u. Wilbaux: Chlorbleiche; Scheidt bez. Ferry: Holzstoffbleiche; Hermite: Elektrische Bleiche; Reichling: Bleichen der Halbzeuge *1040; Hemmer: Holzstofftrocknen 1041; Lepsius: Wassergehalt verschiedener Papierstoffe 1042; Leonhardt: Papierleimung 1043; Patentpapierfabrik: Sicherheitspapier; Morrow: Pergamentpapier; Fritsch: desgl. *1044; Arnold: desgl. 1045; Alexanderson u. A.: Wasserdichtes Papier 1046; Jowitt bez. Sparks: Wachspapier; Patent Waxed Comp.: Papierwachsen 1047; Herzberg: Festigkeit geleimter Papiere; Leonhardt u. Post: Prüfung der Leimfestigkeit 1048; Schubert: desgl.; Herzberg: Papieruntersuchung 1050; Lenz: Mikroskopische Untersuchung 1054; Ihl: Prüfung auf Holzstoff; Herzberg: Nachweis von Chlor 1055; Gottstein: Bestimmung von Holzschliff 1059.

Tinte und Photographie. Messerschmidt: Sensibilatoren 1061; Vogel: Bromsilber; Eder: Fortschritte in der Photographie; Schenkenhofer: Lichtpausen 1075.

VII. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

(Seite 1076 bis 1204.)

Knochenverarbeitung. Seltsam: Knochentrocknung *1076; Büttner: Knochenentfettung *1077; Steinmüller: desgl. *1078; Berliner: Knochen-

- leim 1079; Baroulier: Knochenmehlanalyse; Fittbogen: desgl. 1080; Schneider: Knochenkohleofen *1080; Huch: desgl. *1081; Braunschweig'sche Maschinenbauanstalt: desgl. *1081; Zwilling: Verkohlen 1082; Degener u. Lach: Wasserstoffsperoxyd und Knochenkohle.
- Fette und Glycerin.** Wilm bez. Pickering: Fettbestimmung 1082; Reimer u. Will: Oelnüsse 1083; Callum: Camelliaöl; Hopeaöl 1084; Kukumöl; Gilmour: Baumwollöl; Nördlinger: Bicuhybafett; Davies u. Holmes: Asiatische Oele 1086; Wellstein: Entfettungsapparat *1087; Yaryan: desgl. *1088; Eitner: Fischöl; Macewan bez. Yoshida: Kampheröl 1090; Bensemann: Fettuntersuchung *1090; Pade: desgl. 1092; Halenke u. Möslinger: Rüböluntersuchung; Kremel: Mandelölprüfung; Doumer: Oelprüfung; Herbst: Cacao Fett 1093; Mayer: Ochsenfette; Moore: Jodzahl 1096; Hager: Leberthran; Bizio: Olivenöl; Carter: Oelprüfung; Audouynaud: Olivenöl; Lanolin: 1097; Violette u. Buisine: Wollfettverarbeitung *1097; Davis bezieh. Koch: Fettbleiche 1099; Lach: Talg; Kind: Oleinkühler *1099; Smith: Stearinkühler *1100; Gröger: Talgfettsäuren 1101; Houghton: Glycerindestillation *1102; Meilly: desgl.; Freestone: Glyceringewinnung 1103; Fox bezieh. Benedikt: Glycerinbestimmung; Börnstein: Glycerinoxidation 1104.
- Schmiermittel.** Huth: Harzöl zu Wagenfett 1105; Krätzer bezieh. Ihl: Wagenfett 1106; Roth: Einfettungsöl 1107; Maury: Wollfetten; Seeger: Schmiermittel; Roth u. Parisius: Schmieröl; Finkener: Mineralöl 1108; Lux: Mineralölprüfung; Focke: Oeluntersuchung 1109; Morawski u. Demski: Mineralölbestimmung 1110; Dieselben: Oelprüfung 1112; Dietrich: Eigengewicht der Oele 1115; Krochel: Säurebestimmung in Oelen; Arschbutt bezieh. Schmitt: desgl. 1116; Stahl: Zähigkeit der Oele *1116; König bezieh. Röntgen: Reibungscoefficient 1117; Mason: Zähigkeitsbestimmung; Schmid bezieh. Engler: desgl. *1118; Woodburg: Schmierfähigkeit *1118; Lamansky: Schmieröluntersuchung 1120.
- Seife.** Seemann: Palmnussseife 1127; Eichbaum: Kernseife 1128; Seifenfälschung 1129; Bouzon bez. Longmore: Seifenherstellung 1131; Eichbaum: Walkseife; Morawski u. Demski: Walkseifeprüfung 1134; Dechan und Mabon: Natriumoleat 1135; Rotondi: Seife mit Elektrizität 1136; Jeserich: Mineralöl für Seife; Heiner: Harzbestimmung in Seife.
- Firnisse, Anstriche u. Kitte.** Donner: Wachsmalerei 1136; Stockmeier: Leinölfälschung; Müthel und Lütcke: Firniss mit Elektrizität 1137; Schnitter: Herstellung von Oelfarbe; Kayser: Dunkeln der Oelfarben; Buchner bez. Treumann: Anstriche; Freire: Oeloxydation; Kayser: Farbenuntersuchung 1140; Meyer: Lackanstrich, Schellackfirniss; Barton: Korkteppich; Wilson: Firniss; Lortzing: Wollfettmastix; Zimmer: Hartharz.
- Kautschuk u. dgl.** Kassner: Deutscher Kautschuk 1141; Heckel und Schlagdenhauffen: Bassiagummi 1142; Collins: Guttaperchaersatz; Thomson: Eigenschaften des Kautschuks; Hanausek: Löslichkeit desselben 1143; Schilling: Kautschukplatten 1144; Hutchinson: Gummischlauch; Mayerhoff: Gummiringe; Reinhardt: Kautschukuntersuchung; Unger: desgl.; Haug und Hoffmann bez. Harrison: Kautschukersatz 1146; Celluloiddarstellung; Lawn: desgl. 1149; Rheinische Hartgummifabrik: Perlmutterersatz; Grüne bez. Childs: Plastische Masse; Püschner: Hornersatz; Kayser: Bleichen von Bein; Dörr: Schwefelasphalt 1150.
- Gerberei und Leim.** Hartwich: Gallen 1150; Thümen: Hemlockrinde 1151; Counciler: Gerberinden 1152; Schröder: Gerbmittel 1153; Société civil: Gerbstoffgewinnung; Bense bez. Doutrelaut: desgl. 1154; Kohnstein: Gerbstoffuntersuchung; Meerkatz: Kastanienholzextract 1155; Eitner: Gerbstoffholzextracte 1156; Counciler und Schröder: Gerbstoffbestimmung *1156; Simand bez. Procter: desgl. 1162; Ulbricht: desgl. 1163; Hunt: desgl. 1164; Nass, Becker bez. Casali: Gerbstoffbestimmung 1165; Jean u. A.: desgl. 1166; Kohnstein und Simand: Bestimmung der freien Säure in Gerberbrühen; Musset: Untersuchung gebrauchter Lohe 1170; Siegelkow: Leder-

schmiermittel 1171; Matthias: Ausharzen; Eberz bez. Eitner: Degras; Kohnstein: Beschweren von Leder 1172; Eberz bez. Eitner: Wasser in der Gerberei 1173; Eitner: Salzen der Häute 1177; Starck: Gerberei 1178; Jellinek: Beize für Handschuhleder; Kestner: Alaungares Leder; Gerbapparate; Gaulard: Gerben mit Elektrizität; Grothe: Walkfass 1179; Eitner: Maschinenleder; Jäger: Häutetrocknen; Gale bez. Bardy: Wasserdichtes Leder; Donald: Chromgerbung; Leimfabriken; Hager: Arabisches Gummi 1180; Kayser: Kaseinkitt; Statistik 1181.

Abfallverwerthung, Dünger, Desinfektion. Lutteroth: Abdampfapparat 1181; Müller: Blutdünger; Dechiens: Blutalbumin 1182; Jarius bezieh. Kellner: Düngmittel; Holdefleiss: Stallmist; Hornberger: Farne 1183; Schneider bezieh. Engle: Fäcalienverarbeitung; Warrington: Nitrification; Berthelot u. Joule: Stickstoffaufnahme; Heinrich: Ammoniakaufnahme; Harris bezieh. Tümping: Düngmittel 1184; Salkowski: Pferdeharn; Raitmair: Stickstoffbestimmung 1185; Verein deutscher Düngmittelfabrikanten: Düngmitteluntersuchung 1186; Eckenbrecher: Düngungsversuche 1187; Stafford: Ofen für Abfälle *1187; Hajnis: Flussverunreinigung 1188; Hartley: desgl. 1189; Frank: Schwemmsystem; Kiepert: Spüljauche; Reinigung von Paris u. London; Frühling: Berieselung 1191; Mendes: Abwasser; Technische Deputation des sächsischen Ministeriums: desgl.; Gerson u. A.: Abwasserreinigung 1192; Nahnsen u. A.: desgl. 1193; Langbein: Desinfection; Gärtner: Wundendesinfection.

Holzconservirung. Hohenegger, Boulton, bezieh. Röper: Holzconservirung 1194; Berkel: Schutz gegen Feuchtigkeit; Chaligny: Imprägniranstalt *1195; Poleck u. Hartich: Hausschwamm 1197; Andes: Holzbeizen 1199; Cohnfeld: Künstliche Holzmassen; Wittkowski bezieh. Arnhardt: Plastische Massen 1200; Statistik Deutschlands, Statistik Oesterreichs 1203.

VIII. Gruppe.

Brennstoffe und Elektrizität.

(Seite 1205 bis 1340.)

Torf, Kohle, Koks. Sostegni: Torfuntersuchung 1205; Reinsch: Mikroskopische Untersuchung der Steinkohle; Schlagende Wetter 1206; Dynamit in Kohlen; Fischer: Brennwerthbestimmung *1207; Drown u. A.: Aufbereitung 1211; Kohlenziegel; Saltery bezieh. Barnemisza: desgl. 1812; Schulz: Presssteine; Rowold: Braunkohlentrocknung *1212; Göderitz: desgl. *1214; Diesener: desgl. 1215; Zwillingen: Torfverkohlung; Suckow bezieh. Maschke: Zünder; Gladky: Koksentscherung; Sachse: Koksofen 1216; Lürmann, Aitken, Culloch, bezieh. Smith: desgl. *1217; Herberz bezieh. Bauer: Koksofen; Lothringer Eisenwerk: Koksofen *1219; Otto: Regenerativkoksofen *1221; Röchling bezieh. Jameson: Koksofen 1223; Simon u. Smith: Kokerei 1224; Mills: Kohlendestillation; Reinhardt: Koksichtigkeit; Eitle: Koksbruchmaschinen 1225.

Licht- und Wärmemessung. Deutsche Normalkerzen 1225; Moreau: Französische Normalkerzen; Preece: Lichteinheit; Krüss: Photometer *1225; Hefner-Alteneck: desgl. 1228; Happach: desgl.; Weber: Lichtmessung *1229; Wybauw: desgl. *1231; Upton: Metallthermometer *1234; Wiebe: Quecksilberthermometer.

Ozokerit, Paraffin, Wachs und Stearin. Schüller: Wachsschmelzen *1235; Saytzev: Oleinsäure 1236; Chittenden und Smith: Palmitinsäurebestimmung; Theerschweelereien der Provinz Sachsen 1237; Beilby: Paraffinöl 1240; Smith: Theerdestillation 1241; Paraffinfabriken 1242; Lach: Ozokeritprüfung; Sauerlandt: Paraffinverarbeitung; Lange, Wagner u. A.: Kerzenbeleuchtung *1247; Söhlmann: Kerzenlöscher *1247.

- Erdöl.** Holwerson Comp.: Erdöldestillation 1247; Bartoli und Stracciati: Erdölkohlenwasserstoffe 1248; Engler: Beurtheilung von Erdöl; Schmelck: Erdöllampen 1251; Abel: desgl. 1253; Verschiedene Erdöllampen *1252; Reichslampe *1257; Arzberger u. A.: Erdöllampen *1258; Benzinlampen *1259; Laternen 1260; Sicherheitslampen; Dochtputzer.
- Leuchtgas.** Hasse und Vacherot: Retortenofen *1260; Horn: desgl. *1262; Brandenburger und Bogetti: desgl. 1263; Coze: desgl. *1263; Hahn und Pflücke: desgl.: 1264; Jones: desgl. 1265; Hasse: Retortenverschluss *1265; Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellschaft: desgl. 1266; Klönne: Steigrohrverstopfung; Fischer: Retortenöfen mit Gasfeuerung; Blochmann: Betriebscontrole 1267; Wright: Kohlenprüfung 1270; Klönne: Columnenwaschen *1271; Walker: Scrubber; Fleischhauer: desgl. *1271; Ledig bezieh. Weck: Gaswascher 1272; Gregoire, Pelzer bezieh. Mohr: Gaskühler; Walker: Condensator *1272; Alavoine: Gasreiniger *1273; Quaglio: Gaswascher; Hills: Gasreiniger *1273; Hirzel: Oelgas *1274; Müller: Mischgas; Salisbury: Wassergas; Starck: Carburator *1274; Carty bezieh. Richter: desgl. *1275; Pollack: desgl. *1276; Dubos bezieh. Michaux: desgl. *1277; Hess bezieh. Linnemann: desgl. *1278; Vale desgl. 1279; Schiff: Gasdruckregler *1279; Hillenbrand: desgl. 1280; Arnould: Gasrohrprüfung; Lux: Baräometer *1280; Schulze: Steinkohlentheer 1282; W. Siemens: Gasbrenner *1282; F. Siemens: desgl. *1283; Göbel, Studer bezieh. Flosky: desgl. 1285; Azema: Brenner mit Vorwärmung *1285; Essberger: desgl. *1286; Bower bezieh. Clark: desgl. *1287; Wenham, Schülke u. A.: desgl. *1288; Muchall bezieh. Westphal: desgl. *1290; Lewis bezieh. Somzée: desgl. *1291; Fahnehjelm: Glühlicht *1292; Auer desgl.; Kuchler: Brenner *1292; Popp bezieh. Tommasi: desgl. *1293; Zündervorrichtungen; Lechien: Laterne *1293; Steinäcker: Gasbrenner 1294; Dupuy bezieh. Wobbe: Gaskocher.
- Feuerungsanlagen.** Hermann: Wärmetheorie 1294; Weinlig: Wettheizen; Fischer: Ausnutzung der Brennstoffe im Dampfkesselbetriebe *1295; Siemens: Generator *1299; F. Siemens: Freie Flammentfaltung *1302; Wilson: Generator *1308; Pierrugues: desgl. *1308; Sutherland: desgl. *1308; York bez. Farlane: desgl. 1309; Pierce: Holzgas; Lilienberg: Wassergas *1310; Dixon bez. Traube: Verbrennungstheorie 1312; Verschiedene Erdölfeuerungen für Kessel *1313; desgl. für Dampfboote *1317; Müller bez. Bergk: Wärmeschutzmittel 1318; Ordway bez. Clark: desgl. 1319.
- Heizung und Lüftung.** Fischer: Luftheizung *1320; Reinhard u. A. Luftanfeuchtung 1323; Hauber: Luftheizung 1325; Hausding: desgl.; Crusius bez. Sturm: Heizung *1327; Aschemann: Gasheizung *1328; Siemens: desgl. *1329; Kutscher bez. Hermann: desgl. 1331; Wobbe: desgl. *1331; See: desgl. *1332.
- Zündstoffe und Flammenschutz.** Schenk: Reibmasse 1333; Schwarz: Rhodanzündhölzer; Maschinen für Zündhölzer; Schmidt: Bengalische Flammen; Dax: Zinkfackel; Ney: Magnesiumlampe *1333; Engler: Russ-explosion; Feuerlöschapparate; Vendt: Flammenschutz 1336; Feuerlöschgranaten; Cyanit 1337.
- Elektricität.** Steinle: Lichtelektricität 1337; Clamond: Thermosäule; Rayleigh: desgl.; Ross: Batterie; Vohwinkel bez. Arsonval: desgl. 1338; Schenk: Accumulator; Tommasi u. A.: Elektrische Heizung; Jahn: Stromarbeit; Grousilliers: Aluminiumherstellung; Lenet: desgl. 1339; Ancel u. Thiollier: Metallgewinnung; Friedrichshütte: Zinkschaumverarbeitung; Elektrische Beleuchtung 1340.
- Autoren-Register** 1341.
- Sach-Register** 1363.

I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

Eisen.

A. Roheisen und Nebenprodukte.

I. Eisenerze und Eisenuntersuchung.

Die Bezugsquellen der in Oberschlesien verhütteten Eisenerze bespricht Kosmann¹⁾.

Die Eisenerz-Contactlagerstätten und der Eisensteinbergbau von Moravicza-Dognácska im Banate, Südungarn, wird besprochen²⁾. Bezügl. Analysen ergaben u. a.:

Zusammensetzung	Magneiseisensteine vom Grubenfelde					Rotheisenstein von Paulus; Wascherz
	Franziscus; rohes Stufferz	Franziscus; geröstetes Stufferz	Reichenstein; rohes Stufferz	Delius; rohes Stufferz	Carolus; roh	
Kieselsäure	16,045	23,183	13,250	13,333	11,480	9,188
Thonerde	4,157	3,205	1,437	0,764	1,693	3,276
Eisenoxydul	39,857	7,134	21,673	13,058	22,370	3,635
Eisenoxyd	32,930	58,633	54,630	62,894	57,407	75,234
Manganoxyduloxyd . . .	2,275	3,020	1,020	2,262	0,402	1,720
Kupferoxyd	0,075	0,050	0,025	0,080	0,200	0,050
Kalk	1,302	1,688	2,894	6,826	2,962	3,774
Magnesia	1,445	1,602	2,973	Spur	1,804	0,522
Alkalien	Spur	Spur	Spur	Spur	keine	keine
Schwefelsäure	0,192	0,278	0,158	0,209	0,244	0,175
Phosphorsäure	0,102	0,115	0,131	0,099	0,163	0,131
Glühverlust: CO ₂ und H ₂ O	1,620	1,092	1,809	0,475	1,275	2,295
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 1.

2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. *435. Das Erzvorkommen von Moravicza-Dognácska war gewiss schon unter der Römerherrschaft bekannt, wie es auch sicher ist, dass in dem nahegelegenen Orte Zsidovin, an der Bahn Vojtek-Bogsán, die Schmelzhütten und Werkstätten, welche die verschiedenen Erze aus

Fischer, Jahresber. d. chem. Technologie. XXXI.

1

A. v. Kerpely¹⁾ bespricht die Eisenindustrie Ungarns und gibt dabei u. a. folgende Eisenerzanalysen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
FeO	41,40	46,45	48,09	5,76	—	—	—
Fe ₂ O ₃	2,93	1,81	1,05	67,40	70,83	72,25	78,68
MnO	2,86	2,02	2,44	4,05	8,16	1,06	0,60
MnO ₂	—	—	—		—	—	—
SiO ₂	13,17	9,35	7,40	10,43	2,18	13,32	7,65
Al ₂ O ₃	0,75	1,72	2,10	2,50	3,01	4,02	1,62
CaO	0,65	0,50	0,48	0,51	1,83	1,81	2,85
MgO	4,47	4,16	3,87	5,21	0,07	0,176	0,12
CuO	—	—	—	0,25	0,012	Sp.	0,006
Cu	Sp.	Sp.	Sp.	—	—	—	—
P ₂ O ₅	0,27	0,013	0,031	0,05	1,23	0,211	1,13
SO ₃	—	—	—	—	—	—	—
S	0,398	0,11	0,233	—	—	—	—
H ₂ O	—	—	—	5,06	12,40	7,2	7,89

I. Spath aus der Dobschauer Steinseifengrube; II. Spath aus Irmagrube des Sajóthaler Peckenberger Reviers; III. Spath aus der Bodnarkaer Bernardi-Grube; IV. gerösteter Spath aus dem Rostoken-Gebiete des Zipser-Comitates. V. bis VII. Brauneisensteine aus der László- und Istvángrube des Gömörer Erzberges.

Auf der Ausstellung in Antwerpen waren von Ougrée folgende Eisenerze²⁾:

	Oolithischer Brauneisenstein von Luxemburg	Oolithischer Brauneisenstein von Belgien	Belgischer Oligiste	Brauner Hämatit aus Deutschland	Brauner Hämatit aus Griechenland	Rother Hämatit aus Spanien	Gerösteter Spath aus Deutschland	Purple ore
Flüchtige Bestand- theile	18,50	13,80	6,92	14,10	15,00	9,50	1,84	1,50
Kieselsäure	6,30	19,20	15,00	9,70	5,16	6,90	11,30	11,00
Thonerde	8,90	8,00	10,00	8,84	1,39	3,40	2,71	1,00
Kalk	8,00	2,70	2,50	0,50	2,00	2,50	2,00	1,00
Magnesia	0,40	0,30	1,30	Spur	Spur	0,70	1,50	0,40
Manganoxyd	0,32	0,37	0,10	27,57	22,93	1,00	12,77	Spur
Eisenoxyd	56,60	54,50	61,96	38,42	49,13	75,70	67,38	82,74
Schwefel	0,00	0,00	0,05	0,00	Spur	0,00	0,434	1,15
Phosphor	0,72	0,61	0,56	0,12	0,209	0,028	0,049	0,06

dem Gebirge von Moravicza und Dognácska zugute brachten und die Metalle weiter verarbeiteten, bestanden haben, wie dies ausgedehnte Mauerreste von Schmelzofenanlagen u. s. w. zeigen. Im Thale von Moravicza selbst dürften schon vor mehr als 200 Jahren Eisen- und Kupfererze geschmolzen worden sein; die Schlacken, welche man an den Gehängen der Grubenfelder Franziscus und Paulus gefunden, weisen auf Arbeiten mit sogenannten Stuck- oder Stücköfen, und im Dorfe Moravicza hat man auch Mauerreste einer solchen Hüttenanlage gefunden, ebenso Ueberreste von Zinkdestillationsöfen, Herden, Retorten u. s. w. Als Eisensteinbergbau gewann jedoch Moravicza (zu deutsch Mühlthal oder Mühlbach) erst mit Anfang des 18. Jahrhunderts eine Bedeutung.

1) Stahl und Eisen 1885 S. 579.

2) Stahl und Eisen 1885 S. 577.

Die Ausstellung der Hochofenprodukte von Ougrée ist besonders dadurch bemerkenswerth, weil sich bei jeder Eisensorte auch die betreffende Schlacke befindet. Von beiden sind Analysen angefertigt und es wird dann der Versuch gemacht, aus der Zusammensetzung der Schlacke eine bestimmte Constitution derselben zu ermitteln: (siehe Tabelle S. 4).

Aus diesen Analysen sind folgende Formeln für die Constitution der Schlacken ermittelt:

- I. $4 \text{ SiO}_2 (5\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ und das Verhältniss des Sauerstoffes der Kieselsäure zu dem der Basen 1 : 1,125.
- II. $5 \text{ SiO}_2 (8\text{CaO} + 2 \text{ MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ und das Verhältniss 1 : 1,300
- III. $5,5\text{SiO}_2 (9\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ „ „ „ 1 : 1,182
- IV. $6 \text{ SiO}_2 (9\text{CaO} + 1,5\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ „ „ „ 1 : 1,125
- V. $7 \text{ SiO}_2 (12\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ „ „ „ 1 : 1,143
- VI. $5,5\text{SiO}_2 (10\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ „ „ „ 1 : 1,273
- VII. $4,5\text{SiO}_2 (7\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ „ „ „ 1 : 1,222
- VIII. $7 \text{ SiO}_2 (10\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ „ „ „ 1 : 1,079

Raseneisenstein von Puy-en-Velay, Haute-Loire, hatte nach Baroulier¹⁾ folgende Procentzusammensetzung:

Glühverlust	13,600
Eisenoxyd	66,800
Thonerde	7,022
Kalk	4,500
Magnesia	Spur
Kieselsäure	1,850
Schwefelsäure	1,020
Phosphorsäure	0,108

Mangan ist nicht vorhanden.

S. Vivian²⁾ bespricht die Hämatitlagerstätten im Kohlenkalk von Südwales.

Nach P. Trassenster³⁾ lieferten die Laurentische, Huronische, Silur- und Kohlenformation der Vereinigten Staaten Nordamerikas während der 3 Jahre 1881 bis 1883 im Durchschnitte 8 500 000 Tonnen Eisenerze, mit durchschnittlich 53 Proc. Eisen. Laurentische Eisenerze wurden gewonnen am Champlain-See, New-York, 615 000 Tonnen, in New-Jersey und am Hudson 1 000 000 Tonnen, Cornwall 310 000 Tonnen. Magnetite vom Champlain-See hatten folgende Zusammensetzung:

	Port Henry Phosph. haltig	Port Henry (Bessemer)	Crown-Point	Chateaugay
Eisen	60	55	50	48,3
Phosphor	1,31	0,05	0,05	0,03
Schwefel	0,02	Spur	Spur	0,05
Mangan	0,21	—	0,3	0,22
Kieselsäure	5,20	24	26	20,75
Kalk	4,11	0,2	0,9	4,20
Magnesia	0,67	—	0,5	2,12
Thonerde	0,54	0,3	2,6	2,60
Titansäure	0,85	—	—	0,44

1) Annal. des mines 7 S. 162 u. 175.

2) Iron 25 S. 318.

3) Rev. univers. 17 S. 458.

R o h e i s e n s o r t e .

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Weisses Eisen	Spiegel	Spiegel-bessemer	Halbirtes Bessemer	Bessemer	Bessemer extra	Thomas	Gieserei-roheisen

B r u c h a u s s e h e n .

		grau, grob-körnig mit Spiegel	Spiegel mit Feinkorn	Kern grobkörnig, Rand feinkörnig	unsergewöhnlich starke Graphit-ausscheidung	strahlig bis spiegelig mit grauen Punkten	stark grau
Kohlenstoff	4,400	5,800	4,000	4,500	4,500	4,325	3,987
Silicium	0,409	0,503	1,121	2,463	2,845	0,807	1,307
Mangan	0,131	7,232	2,988	2,042	0,9 bis 0,4	1,820	0,407
Schwefel	0,329	0,000	Spur	0,014	0,010	0,054	0,056
Phosphor	1,528	0,892	0,093	0,060	0,048	2,344	0,117
Eisen (aus Differenz)	93,203	85,573	91,798	90,921	91,6 bis 92,1	90,065	94,126

S c h l a c k e n .

	dunkel-brann fest	hellgrün weiss zerfallen	hellgrau fest	hellgrau zerfallen	hell, voll-ständig zerfallen	vollständig zerfallen	—	grössten-theils zerfallen
Kiesel säure	34,350	32,250	33,100	34,000	32,210	30,000	32,970	35,500
Thonerde	14,660	11,170	10,330	9,786	11,570	12,340	12,440	8,720
Kalk	42,660	46,200	49,700	47,000	50,420	51,900	47,950	46,500
Magnesia	2,000	2,016	1,340	3,300	1,370	2,340	1,370	3,200
Mangan oxydul	0,920	5,070	2,040	2,325	0,850	0,300	2,260	1,580
Eisen oxydul	3,300	0,600	0,670	0,650	0,760	1,050	1,470	1,160
Schwefel	1,422	2,521	2,695	1,800	2,726	2,726	1,424	1,644
Phosphor	0,135	0,019	0,025	0,013	0,008	0,022	0,078	0,017

Erze von New-Jersey (I bis IV), Putnam am Hudson (V und VI), Franklinit (VII) und Rückstände von der Zinkweissherstellung (VIII) hatten folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Eisen . . .	49,57	42,25	53	59,21	54,2	47	21,3	30
Phosphor . .	1,30	0,12	0,6	0,08	0,01	0,03	—	0,03
Schwefel . .	—	0,5	0,1	1,59	0,01	0,05	—	—
Mangan . . .	—	0,4	0,4	—	0,15	0,12	10,4	14
Zink	—	—	—	—	—	—	28,8	4
Kieselsäure .	16,15	21,8	11,6	11,5	8,7	13	10,7	20
Thonerde . .	3,3	9,0	4,4	—	3,1	—	tr.	3
Kalk	4,9	4,4	1,6	—	1,5	—	5	10
Magnesia . .	1,9	4	1,6	—	10	13,5	0,7	1
Titansäure .	1,1	—	—	—	tr.	—	—	—

Die Huronformation am Obernsee liefert jährlich 2,5 bis 3 Millionen Tonnen Eisenerze und zwar Magneteisenstein (I und II), sogen. Specular, d. h. oxydirtes Magneterz (III und IV) und rothen Hämatit (V und VI):

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Eisen	67,12	66,84	63,65	65,5	60,38	61,47
Phosphor . .	0,05	0,031	0,02	0,05	0,07	0,06
Schwefel . .	0,02	0,02	—	0,015	—	0,03
Kieselsäure .	3,0	3,10	5,46	4,2	6,0	6,3
Thonerde . .	0,8	1,02	0,3	0,94	0,85	2,15
Kalk	0,5	0,50	0,2	0,58	1,55	1,0
Magnesia . .	0,3	0,61	—	1,0	0,7	0,5

Zur Bestimmung von Titan in Eisen und Eisenerzen behandelt A. Ledebur¹⁾ 2 bis 5 Grm. Erz wie gewöhnlich mit concentrirter Salzsäure, dampft im Wasserbade zur Trockne ein, erwärmt den Rückstand mit etwas Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser aus. Der auf dem Filter bleibende Rückstand wird getrocknet, mit Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser aufgeweicht, mit Salzsäure in reichlichem Ueberflusse versetzt und im Wasserbade eingedampft. Zu dem Rückstande setzt man concentrirte Salzsäure, erwärmt damit einige Zeit ganz gelinde, verdünnt dann mit kaltem Wasser, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser aus. Die beiden Filtrate werden vereinigt und enthalten gewöhnlich alle Titansäure, so dass sich die auf dem Filter bleibende Kieselsäure beim Kochen mit Natriumcarbonat völlig löst. — Zu der Titansäure haltigen Lösung setzt man so viel concentrirte Schwefelsäure, als zur Verwandlung sämtlicher Chloride in Sulfate erforderlich ist, und dampft so weit ein, bis die Salzsäure vollständig ausgetrieben ist und bei stärkerer Erhitzung die Schwefelsäure abzurauchen beginnt. Man lässt erkalten, verdünnt mit viel Wasser, wobei alle auskrystallisirten Salze sich lösen müssen, setzt Schwefligsäure oder Natriumbisulfit hinzu und erwärmt damit gelinde, um vorhandenes Eisenoxyd zu reduciren, neutralisirt alsdann durch Zusatz von Natriumcarbonatlösung, ohne dass ein bleibender Niederschlag

1) Chem. Zeit. 1885 S. 483.

entsteht, und erhitzt in einem Kolben, dessen Mündung man zweckmässigerweise mit einem Uhrgläschen bedeckt hält, die Flüssigkeit 2 Stunden lang zum Sieden. Von Zeit zu Zeit ersetzt man das verdunstende Wasser durch frisches und fügt auch, sobald der Geruch nach Schwefligsäure verschwunden ist, etwas Natriumbisulfitlösung hinzu, um die Oxydation des Eisens zu hindern. Alle Titansäure fällt hierbei aus, mit derselben Phosphorsäure und etwas Eisen. Man lässt absitzen, filtrirt, prüft das Filtrat durch noch längeres Kochen, ob noch Titansäure ausfällt, und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus. Derselbe wird getrocknet, mit Natriumkaliumcarbonat geschmolzen und die Schmelze mit Wasser behandelt. In Lösung geht alle Phosphorsäure, während Natriumtitanat sowie Eisenoxyd zurückbleiben. Durch Filtriren und Auswaschen trennt man die Lösung von dem Rückstande, behandelt alsdann den letzteren mit mässig starker Schwefelsäure unter Erwärmen bis zur völligen Lösung, verdünnt mit einer reichlichen Menge Wasser, reducirt wieder durch Schwefligsäure, neutralisirt mit Natriumcarbonat und fällt die Titansäure wiederum durch 2stündiges Kochen aus. Die Titansäure, welche nunmehr vollständig weiss sein muss, wird filtrirt, ausgewaschen, gegläht und gewogen. — Zur Bestimmung des Titans im Roheisen löst man 15 Grm. desselben in Salpetersäure, dampft ein, glüht zur Zerstörung der Kohlenstoffverbindungen und Austreibung der Salpetersäure, löst den Rückstand in concentrirter Salzsäure, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Der auf dem Filter bleibende Rückstand wird nach dem Auswaschen und Trocknen mit Natriumcarbonat und Salpeter aufgeschlossen, die Kieselsäure durch Eindampfen der Schmelze mit Salzsäure abgeschieden und wie oben behandelt.

Bei der Untersuchung von Eisenerzen ist es nach W. Hempel¹⁾ vortheilhaft, etwa 0,3 Grm. derselben fein gepulvert mit 0,4 Grm. Soda und 2 Grm. reinem kohlensauren Calcium zu mischen und in einem Platintiegel bei Luftzutritt etwa eine Stunde lang zu glühen. Nach dem Erkalten lässt sich die gebildete Fritte mittels eines Glas- oder Platinspatels sehr leicht aus dem Tiegel herausheben, so dass gewöhnlich nur wenige Körnchen derselben im Tiegel hängen bleiben. Man bringt die Masse in einen weithalsigen Kolben, spült die Reste mit concentrirter Salzsäure aus dem Tiegel zu derselben und erhitzt sie zum Sieden; wenige Minuten genügen immer, um alles Eisen zu lösen. Ist das Eisen gelöst, so kocht man noch 5 Minuten lang, um die aus dem etwa vorhandenen Mangan gebildeten höheren Oxydationsstufen desselben in Manganchlorür überzuführen, verdünnt etwas und titirt mit Zinnchlorür in gewöhnlicher Weise. Gelänge es dabei, alles Mangan sicher in mangansaures Natrium überzuführen, so könnte man mit der Eisentitration die Manganbestimmung mit der grössten Leichtigkeit verbinden. Man brauchte nämlich dann nur die Fritte in einen Chlorentwickelungsapparat zu bringen, wie man solche zur Braunsteinbestimmung verwendet, die-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1130.

selbe darin mit Salzsäure zu behandeln und das Chlor in Jodkalium aufzufangen und zu titrieren und hierauf erst die Eisenbestimmung auszuführen.

Hempel hat ferner¹⁾ gefunden, dass der Diamant bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur als die anderen Arten des Kohlenstoffes Eisen kohlt. Der weisse Kohlenstoff des Diamantes löst sich schon bei 1160° im Eisen, amorpher Kohlenstoff (Zuckerkohle) wird erst durch Erhitzen auf 1400° löslich in Eisen.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl behandelt Th. Turner²⁾ die Probe mit dem aus 53,4 Th. Chlorammonium und 85,4 Th. krystallisirtem Kupferchlorid bestehenden Gemisch, von welchem 15 Grm. in 50 Kubikcentim. Wasser für 1 Grm. Eisen ausreichen. Billiger ist eine Lösung von 360 Grm. krystallisirtem Kupfersulfat in 750 Kubikcentim. Wasser unter allmählichem Zusatze von 310 Grm. Chlornatrium und Abfiltriren des ausgeschiedenen Natriumsulfates. Zur Sammlung des Kohlenstoffes dient ein ausgezogenes Verbrennungsrohr (Fig. 1), in welches zunächst eine Thonkugel *a*, dann ausgeglühter Sand, eine Lage Asbest und nochmals Sand gebracht wird. Nach dem Filtriren wird ausgewaschen, getrocknet, das Rohr in einen einfachen Verbrennungssofen gelegt und der Kohlenstoff in bekannter Weise im Sauerstoffstrome verbrannt. Die gebildete Kohlensäure wird in einem Kaliapparate aufgefangen und gewogen.

Fig. 1.



Bei der Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen nach dem Wöhler'schen Verfahren, durch Erhitzen der Probe im Chlorstrome und Verbrennen des Rückstandes zur Ueberführung des Kohlenstoffes in Kohlensäure erhält man nach Versuchen von W. Gintl³⁾ zu niedrige Zahlen, weil es nicht möglich ist, durch die gewöhnlichen Mittel den Chlorstrom völlig frei von Sauerstoff zu erhalten, vielleicht in Folge von Chloroxydationsstufen, welche sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein bilden. Diese Fehlerquelle wird dadurch vermieden, dass man den durch Waschen und sorgfältiges Trocknen von beigemengtem Chlorwasserstoff und Wasserdampf befreiten Chlorstrom über eine etwa 10 Centim. lange, im Glühen erhaltene Schicht linsengrosser Stückchen von Holzkohle streichen lässt, welche man vorher im Chlorstrome ausgeglüht hat, und erst das so gereinigte Gas auf das zu untersuchende Eisen zur Einwirkung bringt. Mit dieser Verbesserung verdient das Verfahren den Vorzug vor den meisten anderen Bestimmungsarten des Kohlenstoffes in Eisen, weil sie nicht nur jede weitergehende Vorbereitung des Untersuchungsmaterials (es genügt das Material in Form von Bohrspänen anzuwenden), sondern auch in ihrem chemischen

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 998.

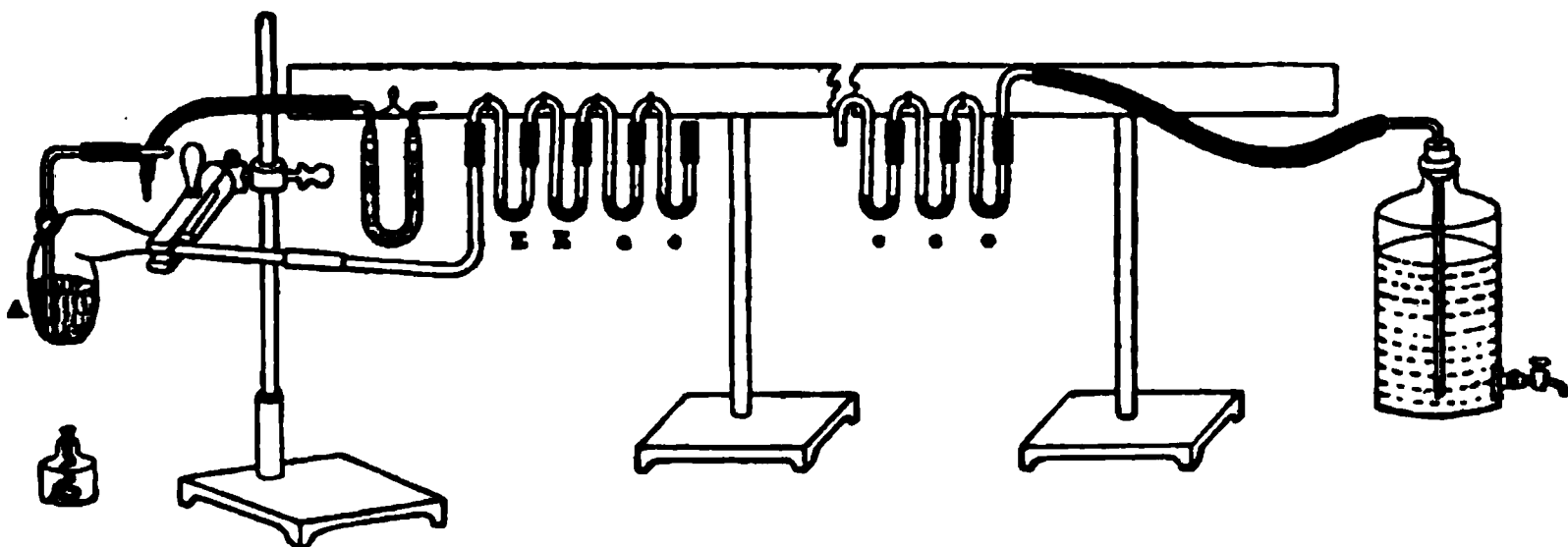
2) Iron 26 S. 84; Chemic. News 52 S. 15.

3) Berichte der österr. chem. Gesellschaft 1885 S. 50.

Theile in verhältnissmässig kurzer Zeit (längstens in 3 bis 4 Stunden) durchführbar ist. Es stellen sich der Anwendung derselben nur bei an Mangan sehr reichen Eisensorten einige Schwierigkeiten in den Weg, welche darin liegen, dass das bei solchen auftretende Manganchlorür den Kohlenrückstand am Schiffchen einhüllt und bei der nachträglichen Verbrennung im Sauerstoffstrome nicht nur die Verbrennung des Kohlenstoffes erschwert, sondern zufolge der hierbei auftretenden Chlorentwicklung die Anwendung eines Absorptionsmittels für das Chlor nothwendig macht.

Die in Terrenoire gebräuchliche Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen beruht nach Clerc¹⁾ darauf, dass man denselben in Kohlensäure überführt und diese durch eine Reihe von Röhren streichen lässt, welche mit einer Flüssigkeit gefüllt sind, von der 1 Kubikcentim. 0,5 Milligrm. Kohlenstoff entspricht. Man verwendet hierzu eine Lösung von 4,65 Grm. kohlensaurem Kalium in 1 Liter Wasser. Die Färbung der Flüssigkeit geschieht im Augenblicke, wo der Versuch vorgenommen wird, indem man 25 Milligrm. mangansaures Kalium in 60 Kubikcentim. der Flüssigkeit auflöst. Nach Sättigung von allem in der Lösung vorhandenen kohlensauren Kalium wird das mangansaure Kalium durch die durchgehende Kohlensäure in übermangansaures Kalium verwandelt und liefert so eine an Deutlichkeit nichts zu wünschen lassende Aenderung der Farbe. — Man bringt die abgewogene Probe in den Kolben A (Fig. 2) und giesst eine Lösung von 5 Grm. Kupfersulfat in 30 bis 40 Kubik-

Fig. 2.



centim. Wasser auf. Hierauf erwärmt man so lange gelinde, bis alles Eisen aufgelöst ist, und zieht die Flüssigkeit mit einem Heber unter Aufwand aller Vorsicht ab, damit nichts von dem Rückstande mit herausfließt. Sodann füllt man in den Kolben 30 bis 35 Kubikcentim. reine concentrirte Schwefelsäure ein und fügt nach eingetretener Abkühlung 4 bis 5 Grm. reine krystallisirte Chromsäure zu. Nunmehr verbindet man den Kolben mit den gebogenen Röhren c, deren jede 1 Kubikcentim.

1) Stahl und Eisen 1885 S. 259.

Lösung von Potasche enthält; vor denselben sind noch die Waschröhren *E* eingeschaltet, um die mitgerissene Säure zurückzuhalten. Ferner verschliesst man die Oeffnung des Kolbens durch einen Pfropfen, durch den man mittels einer Glasröhre einen von Kohlensäure befreiten Luftstrom einführen kann, um alle gebildete Kohlensäure auszutreiben. Dann erhitzt man, bis der Inhalt des Kolbens überzukochen droht, ermässigt nun die Temperatur ein wenig und hält sie auf dieser Höhe, so lange die Gasentwicklung noch lebhaft vor sich geht, steigert sie erst wieder, wenn die Entwicklung geringer wird, und lässt weiter kochen, bis sie ihre Lebhaftigkeit verloren hat. Dann lässt man den Luftstrom eintreten, um sicher zu gehen, dass alle Kohlensäure von den Absorptionsröhren aufgenommen wird (vgl. J. 1884. 11).

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes in Stahl ist nach Särnström¹⁾ das colorimetrische Verfahren, sowie das mit Jod, Kupferammoniumchlorid und Chromsäure ungenau, die Verbrennung im Sauerstoffe zeitraubend. Särnström empfiehlt daher, den beim Lösen der Probe entwickelten Kohlenwasserstoff zu verbrennen und die Kohlensäure in Kalilauge aufzufangen.

Um den Verbindungszustand des Kohlenstoffes im Stahl festzustellen, hat F. Abel²⁾ verschiedene Proben Cementstahl und Gussstahl, gehärtet und angelassen, mit einer Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt und das ungelöst bleibende Eisencarbid bestimmt. Aus ungeschmolzenem Cementstahl blieben z. B. angelassen 13,5 Proc., gehärtet nur 0,98 Proc. Carbid zurück, aus Gussstahl 5 bis 6 Proc. Das aus blau und strohgelb angelassenem Stahle ausgeschiedene Kohlenstoffeisen, sowie das aus geglühtem und langsam erkaltetem Stahle entspricht der Formel Fe_3C . Beim Härten des Stahles hindert die plötzliche Abkühlung die Bildung der Verbindung (vgl. J. 1883. 7; 1884. 12).

Nach Osmond und Werth³⁾ hat Gussstahl eine zellige Struktur. Bei der Behandlung von 0,02 bis 0,03 Millim. dicken Gussstahlplättchen mit kalter Salpetersäure löst sich das den Kern der Zellen bildende Eisen, während die Zellhüllen aus Kohlenstoffeisen zurückbleiben, wie die mikroskopische Prüfung zeigt. Durch Vereinigung der Zellen zu Zellenhäufchen, welche aber keine Hülle haben, bildet sich das Korn des Stahles. Taucht man Gussstahl als positiven Pol in verdünnte Salzsäure, so bleibt ein aus kleinen Flittern von Kohlenstoffeisen bestehender Rückstand, welcher noch die Form des verwendeten Stabes zeigt, so dass auch hier das Eisencarbid ein das Eisen umschliessendes Netz bildete. Polirter gehärteter Stahl zeigt nach dem Anätzen mit concentrirter Salpetersäure nur einzelne Zellen, keine Zellhaufen und viel seltener eingelagertes Kohlenstoffeisen, als wenn der Stahl umgeschmolzen

1) Jern-Kont. Annaler 1884 S. 385.

2) Engineering 39 S. 200.

3) Compt. rend. 100 S. 450.

ist. Hämmern des Stahles bewirkt Verlängerung des Zellkernes und Verschiebung der Hülle.

Um den Einfluss des Härtens und Hämmerns auf Gussstahl¹⁾ festzustellen, hat Osmond je 1,5 Grm. besonders weichen Gussstahl (I), mittelharten (II) und für Werkzeuge bestimmten Gussstahl (III), sowie schwedisches weisses Eisen (IV) in 500 Kubikcentim. einer gesättigten Lösung von Kupferoxydammoniak gelöst und die bei der Reaction $\text{CuCl}_2 + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{Cu}$ auftretende Wärmeentwicklung bestimmt. Die Temperaturzunahme betrug je nach der Behandlung der Proben (das Weisseisen wurde in Schalen abgeschreckt):

Probe	Kohlenstoff- gehalt	Temperaturzunahme		
		Nach- gelassen	Hart- geschlagen	Ab- geschreckt
I	0,17	2,151	2,247	—
II	0,54	2,111	2,207	2,222
III	1,17	1,895	2,018	2,056
IV	4,10	1,419	—	1,632

Osmond glaubt das Eisen trete in zwei Abarten einer krystallinischen (α) und einer amorphen (β) auf; erstere soll beim Erhitzen auf Rothglut und langsamen Abkühlen entstehen und durch bleibende Formänderung bei niedriger Temperatur sowie durch plötzliche Abkühlung, jedoch nur in Gegenwart von Kohlenstoff, Mangan und Wolfram, in die β -Abart übergehen²⁾.

G. Buchner³⁾ vermuthet, dass sich beim Lösen von Silicium haltigem Eisen oder Zink auch Siliciumwasserstoff bildet, welcher mit Silbernitrat getränktes Papier schwärzt, so dass diese Reaction keineswegs immer einem Schwefelgehalte des Eisens zuzuschreiben ist.

Nach Th. Turner⁴⁾ erhöht ein Siliciumgehalt des Guss Eisens bis zu 2,5 Proc. die Festigkeit desselben, begünstigt die Abscheidung des Kohlenstoffes als Graphit und die Bildung glatter und schöner Güsse. Ein grösserer Siliciumgehalt macht das Eisen brüchig.

Zur Siliciumbestimmung in Eisen wird nach Jüptner (S. 14) die Probe mit rauchender Schwefelsäure übergossen und etwa eine Messerspitze voll Kaliumchlorat zugesetzt. Nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Auflösung vollendet. Nun wird bei nicht zu grosser Hitze auf der mit Asbestpappe bekleideten Herdplatte zur Trockne gebracht, mit etwas rauchender Salzsäure angewärmt, verdünnt und filtrirt. Soll die Rohkieselsäure gereinigt werden, so wird das sammt Inhalt im nassen Zustande veraschte Filter mit rauchender Salzsäure gekocht.

L. Blum⁵⁾ wägt zur Bestimmung des Siliciums in Eisen 5 Grm. Roheisen in einer Erlenmeyer'schen Kochflasche ab, gibt un-

1) Compt. rend. 100 S. 1228.

2) Vgl. J. 1875. 43; Dingl. polyt. Journ. 251 S. *97.

3) Chem. Zeit. 1885 S. 484.

4) Chemic. News 52 S. 5.

5) Chem. Zeit. 1885 S. 1373.

gefähr 100 Kubikcentim. Wasser hinzu und dann weiter unter Bewegung des Flascheninhaltes 150 Kubikcentim. Bromsalzsäure. Es erfolgt so gleich eine stürmische Einwirkung, wobei sich die Flüssigkeit stark erhitzt, so dass in wenigen Augenblicken die Auflösung erfolgt. Man kocht hierauf einige Minuten zur Austreibung des überschüssigen Broms, spült die Lösung in eine geräumige Abdampfschale, fügt ungefähr 10 Grm. Chlorammonium in Lösung hinzu und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Nach dem Eindampfen lässt man erkalten, nimmt den Rückstand mit concentrirter Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Die noch an der Abdampfschale haftenden Theilchen spült man mit Wasser auf das Filter, wäscht dieses einige Male mit Wasser aus und dann auf einander folgend einmal mit Bromsalzsäure, zweimal mit warmem Wasser, wieder einmal mit Bromsalzsäure und dann mit warmem Wasser bis zur vollständigen Verjagung der letzten Reste von Bromsalzsäure. Den noch feuchten Niederschlag bringt man sammt Filter in ein Platinschiffchen und glüht in der Muffel bis zur vollständigen Verbrennung des Graphits.

Zwei Stahlproben (I und II) bezieh. Martinstahlblech (III) aus Neuberg in Steiermark enthielten nach E. Priwoznik¹⁾:

	I	II	III
Kohlenstoff, chem. geb.	0,234 Proc.	0,125 Proc.	0,177 Proc.
Silicium	0,016	0,025	0,016
Phosphor	0,115	0,050	0,113
Schwefel	0,031	0,012	0,030
Mangan	0,106	0,054	0,213
Kobalt und Nickel	0,039	0,026	Spur
Kupfer	0,110	0,137	0,065

Die Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl erfolgt am besten nach der Molybdat-Methode und zwar durch unmittelbare Wägung des phosphormolybdänsauren Ammons im Porzellantiegel unter den von Finkener empfohlenen Vorsichtsmaassregeln, während die Magnesia-Methode bei Bestimmung so kleiner Phosphormengen wie in Eisensorten nicht empfehlenswerth erscheint. Auch behält die saure Ammoniummolybdatlösung den Vorzug vor der ammoniakalischen oder neutralen, weil dieselbe mehr vor Abscheidung von Molybdänsäure schützt. Verdampft man die Lösung des zu untersuchenden Eisenmusters in Salpetersäure zur Trockne und erhitzt, nach dem Vorschlage von Finkener, einige Zeit bei schwacher Rothglut, so findet man bis 30 Proc. Phosphor mehr, als wenn der Rückstand nur bei 100° getrocknet ist (J. 1883. 21), ein Umstand, welcher alle Beachtung verdient und dessen Ursache noch nicht aufgeklärt ist.

Chromstahl aus Eibiswald in Steiermark enthielt:

1) Berg- u. hüttenm. Jahrb. 1885 S. 188.

Kohlenstoff, chem. geb.	4,030 Proc.
Silicium	0,263
Phosphor	0,058
Schwefel	0,014
Mangan	1,448
Chrom	2,150

Zur Bestimmung des Sauerstoffes, oder richtiger des Eisenoxyduls, behandelt M. Troilius¹⁾ 5 Grm. Bohrspäne mit einer neutralen Eisenchloridlösung. Am besten wiegt man für jede Probe ungefähr 150 Grm. Eisenchloridkrystalle ab und setzt 200 Kubikcentim. ausgekochtes und abgekühltes Wasser hinzu. Das Eisen wird, besonders wenn die Bohrspäne fein sind, vom Eisenchlorid sehr schnell aufgelöst. Schwefeleisen, Phosphoreisen, Eisenoxydul, Kohlenstoff und Kieselsäurespuren bleiben übrig. Man filtrirt und wäscht erst mit schwach chlorwasserstoffsauem, dann mit reinem Wasser, glüht und wägt.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Mangans in Eisen und Eisenerzen muss nach N. Wolff²⁾ alles Mangan als Oxydul, das Eisen als Chlorid in salzsaurer Lösung vorhanden sein. Das Eisenoxyd wird mit Zinkoxyd ausgefällt und das Mangan in Gegenwart des Eisenniederschlages aus der auf etwa 80° erwärmten Flüssigkeit durch Chamäleonlösung von bekanntem Gehalte niedergeschlagen. Zur Herstellung der Maassflüssigkeit löst man 9 Grm. übermangansaures Kalium in 1 Liter Wasser, filtrirt durch Asbest und hebt die Lösung vor Licht geschützt in einer Spritzflasche auf, welche ein bequemes Füllen der Bürette gestattet. Zur Titerstellung dient fein gepulverter gerösteter Spatheisenstein, von welchem man eine gut gemischte grössere Probe in gut verschlossener Flasche aufbewahrt, nachdem man den Mangangehalt derselben gewichtsanalytisch festgestellt hat. Man löst 1,5 Grm. Spath in concentrirter Salzsäure; das durch die höheren Manganoxyde erzeugte Chlor dient zur Oxydation des vorhandenen Eisenoxyduls. Falls hierbei nicht alles Eisenoxydul in Oxyd übergeführt wird, ist ein Zusatz von chlorsaurem Kali nothwendig. Nachdem alles Mangan und Eisen gelöst und der Chlorgeruch verschwunden ist, verdünnt man, filtrirt in einen 300 Kubikcentim.-Kolben, wäscht den Rückstand mit Salzsäurehaltigem Wasser gut aus, füllt nach dem Erkalten der Flüssigkeit bis zur Marke, mischt gut und misst je 100 Kubikcentim. in zwei Erlenmeyer'sche Kochflaschen (Probe I und II) mit etwa 1 Liter Inhalt. Kurz vor der Titration kocht man den Inhalt der Kolben einige Zeit auf, um etwa noch vorhandene höhere Oxyde des Mangans in Oxydul überzuführen, verdünnt dann etwas und gibt in Wasser aufgeschlemmtes Zinkoxyd (indifferent gegen Kaliumpermanganat: käufliches Zinkweiss bei Luftzutritt unter Umrühren gut ausgeglüht) in kleineren Posten unter jedesmaligem gutem Umschütteln hinzu, bis eben alles Eisenoxyd ausgefällt ist. Dieser Punkt zeigt sich dadurch, dass der Eisenniederschlag

1) Jern-Kont. Annal. 1884 S. 432.

2) Stahl und Eisen 1884 S. 702; 1885 S. 529.

plötzlich gerinnt. Obschon alsdann die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit meist noch bräunlich gefärbt erscheint, so wird dieselbe doch in der Regel nach tüchtigem Umschütteln und Erwärmen wasserhell; sollte dies nicht eintreten, so genügt ein kleiner Zusatz von Zinkoxyd um die Fällung des Eisens vollständig herbeizuführen. Die über dem Eisen-niederschlage stehende Flüssigkeit soll wasserklar sein, da eine milchige Trübung, hervorgerufen durch einen zu grossen Zusatz von Zinkoxyd, die Endreaction der Titration schlecht erkennen lässt. In solchem Falle entfernt man die milchige Trübung durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure unter Umschütteln und Erwärmen. Man verdünnt alsdann bis zu einem bestimmten Volumen V (z. B. 400 Kubikcentim.), welches man sowohl bei der Titerstellung, wie bei sämtlichen Titrationen, wenigstens annähernd, festhält und erwärmt auf etwa 80° . Man lässt nun zu Probe I einige Kubikcentimeter Titerlösung zufließen, als voraussichtlich erforderlich sind, schüttelt um und lässt den Niederschlag in schräg gestellter Flasche nur so weit absetzen, dass man die Färbung der Flüssigkeit beurtheilen kann, setzt dann, nach jedesmaligem Umschütteln und Absetzenlassen des Niederschlages, wie vorher, je 1 Kubikcentim. Titerlösung zu, bis die Flüssigkeit roth gefärbt bleibt. In der Regel fällt die Röthung hierbei ziemlich stark aus, da man über den Endpunkt der Titration hinausgekommen ist. Hat man nun n Kubikcentim. hierzu verbraucht, so lässt man zu Probe II, der maassgebenden Probe, unmittelbar $n-1$ Kubikcentim. Titerlösung zufließen und setzt dann jedesmal 0,1 oder 0,2 Kubikcentim. Titerlösung zu, bis die Röthung eintritt, welche 0,1 Kubikcentim. Titerlösung in V Volumen Wasser (z. B. 400 Kubikcentim.) hervorbringt.

Der angewendete geröstete Spath habe z. B. 9,86 Proc. Mangan. Bei 1,5 Grm. Einwage (Lösung auf 300 Kubikcentim. gebracht, davon zu jeder Titration 100 Kubikcentim. verwendet), entsprechen 100 Kubikcentim. 0,5 Grm. Spath. Man habe bis zur bestimmten Rothfärbung 11,4 Kubikcentim. Chamäleonlösung gebraucht; es werden also $11,4 - 0,1 = 11,3$ Kubikcentim. in Rechnung gebracht. Es enthalten also 0,5 Grm. Spath:

$$100:9,86 = 0,5:x, \text{ woraus } x = 0,0493$$

und $11,3:x = 100:T, \text{ woraus } T = 0,4363.$

Bei 1 Grm. Probe ist also $T \times n$ Kubikcentim. gleich dem Procentgehalte an Mangan.

Man verwendet zweckmässig bei Stoffen mit 0 bis 10 Proc. Mangan 3 Grm., mit 10 bis 30 Proc. 1,5 Grm. und über 30 Proc. Mangan 1 Grm. zur Analyse und löst zu 300 Kubikcentim. — Bei der Mangan-titration in Eisen und Stahl ist die Oxydation des Eisens durch chlorsaures Kali oder Baryum- bez. Wasserstoffhyperoxyd und nicht durch Salpetersäure vorzunehmen, da letztere mit dem Kohlenstoffe organische Verbindungen erzeugt, welche auf das Chamäleon einwirken, also eine fehlerhafte Schlusszahl bedingen. Bei an Kohlenstoff reichem Eisen setzt man nach dem Auflösen in Salzsäure nur wenig chlorsaures Kalium zu, filtrirt den kohligen Rückstand ab und nimmt dann im klaren Filtrate erst die vollständige Oxydation des Eisens durch chlorsaures Kalium vor, wobei man nicht zu sparsam mit letzterem sein darf. — Bei Substanzen, welche

neben wenig Eisen viel Phosphor enthalten, so dass die Phosphorsäure später nicht vollständig durch das Eisenoxyd niedergeschlagen würde (z. B. bei sogen. Thomasschlacke), muss man vor der Fällung des Eisens mit Zinkoxyd eine genügende Menge von Mangan freien Eisenoxydes (bezieh. Chlorides) oder gleich beim Lösen der Probe in Salzsäure eine bekannte Menge Eisenerz von bekanntem Mangangehalte (der später in Abzug gebracht wird) zusetzen, so dass alle Phosphorsäure bei der Fällung mit Zinkoxyd in den Eisenniederschlag eingeht. Wird die Titerstellung der Chamäleonlösung mit Oxalsäure ausgeführt, so fallen die Endzahlen zu niedrig aus, anscheinend weil die Reaction nicht genau nach der Formel $3 \text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons 5 \text{MnO}_2$ verläuft.

Nach C. Reinhardt¹⁾ ist bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Mangans durch Fällern mit Brom die Trennung von Kalk hinreichend scharf. Man kann dieses Verfahren wesentlich kürzen, wenn das Erz oder Roheisen in Salzsäure von 1,19 spec. Gew. gelöst, mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat oxydirt, vom Rückstande durch Filtration in einen 1-Liter-Messkolben getrennt wird, das Filtrat erkalten lässt, mit Ammoncarbonat neutralisirt, mit schwach sauer reagirendem Ammonacetat in Siedhitze fällt, erkalten lässt, mit kaltem Wasser bis zur Marke auffüllt, tüchtig schüttelt, durch ein grosses, trockenes, doppeltes Filter in ein trockenes Becherglas filtrirt und vom Filtrate 300 oder 500 Kubikcentim. zur Manganfällung entnimmt. Man hat hierbei nur eine einmalige Eisenfällung und braucht dabei den Eisenniederschlag nicht auszuwaschen.

Die gewichtsanalytische Manganbestimmung von H. v. Jüptner²⁾ beruht auf der Ueberführung des essigsauren Manganoxyduls durch Glühen in Manganoxyduloxyd. Die salzsaure Lösung des Untersuchungsmaterials, in welcher etwa vorhandenes Eisenoxydul mittels Kaliumchlorat in Oxyd übergeführt und das Chlor durch Kochen entfernt wurde, wird in einem Messkolben mit Natriumcarbonat abgestumpft, Salmiaklösung zugesetzt, in der Kälte mit Baryumcarbonat gefällt und nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak längere Zeit unter Umschütteln digerirt. Nun wird bis zur Marke aufgefüllt, innig gemischt und durch ein trockenes Filter filtrirt. Ein abgemessener Theil des Filtrates wird zur Abscheidung des Baryums kochend mit Schwefelsäure versetzt, das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt, nachdem alles Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt ist, zum Kochen erhitzt, mit Schwefelammonium gefällt, filtrirt und mit Schwefelammonium haltigem Wasser ausgewaschen. Ist der Niederschlag gering, so kann man denselben sofort mit kochender Essigsäure behandeln. Bei grösseren Mengen des Niederschlages wird entweder das Filter durchstossen und der Niederschlag mit thunlichst wenig Essigsäure in ein kleines Becherglas gespritzt, oder Niederschlag sammt Filter in ein Becherglas gebracht, mit Essigsäure

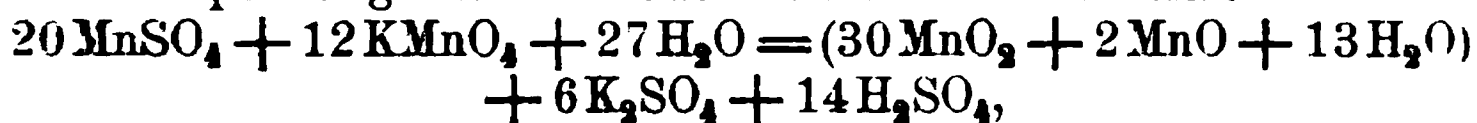
1) Stahl und Eisen 1885 S. 81.

2) Chem. Zeit. 1885 S. 692.

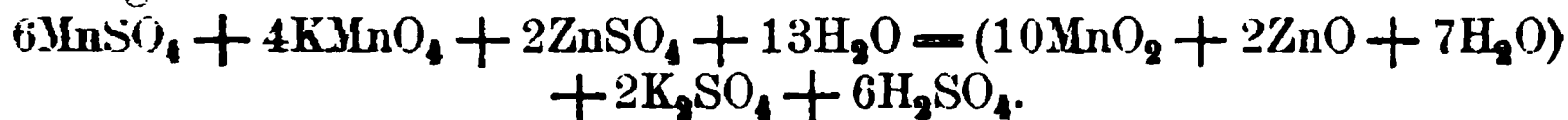
übergossen und zum Sieden erhitzt. Das auf eine oder die andere Weise in Lösung gebrachte Mangan wird durch Filtration vom unlöslichen Rückstande getrennt, in einer gewogenen Platinschale zur Trockne gebracht, die Essigsäure durch vorsichtiges Erwärmen verbrannt, schliesslich gegläht und als Mn_2O_3 gewogen.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Mangans versetzt Osmond¹⁾ die Chlorürlösung mit Natriummetaphosphat im Ueberschusse, so dass der anfangs gebildete weisse Niederschlag wieder gelöst wird, schüttelt mit Bleisuperoxyd und vergleicht die entstandene violett-rosa Färbung mit der in Lösungen von 0,1 bis 2 Proc. Mangangehalt auf gleiche Weise erzeugten.

Nach C. Meineke²⁾ findet die Umsetzung von Manganoxydulsalz und Kaliumpermanganat ihren Ausdruck durch die Formel:



in Gegenwart eines Zinksalzes nach der Formel:



Beim Volhard'schen Verfahren wirkt die Gegenwart von Chloriden nicht so störend, als Volhard angibt, so dass ein Eindampfen mit Schwefelsäure wohl selten erforderlich ist. Um ein von Oxydul freies Superoxyd zu erhalten, ist ein sehr grosser Ueberschuss an Zink erforderlich; Meineke versetzt die zu titirende Lösung mit 25 bis 30 Grm. Zinksulfat. Lässt man in eine durch Zinkoxyd neutralisirte, ein Zinksalz im Ueberschusse enthaltende, klare, heisse Manganoxydullösung eine Lösung von Kaliumpermanganat einfliessen, so ist der zunächst entstehende Mangansuperoxyd-Niederschlag nicht frei von Manganoxydul. Je weiter die Fällung fortschreitet und hierdurch die Lösung sauer wird, treten neue Permanganatmengen auch mit diesem Manganoxydul in Wechselwirkung, sehr fein vertheilte Niederschläge bildend, welche sich erst nach heftigerem Schütteln zu dichten Flocken vereinigen; je mehr sich die Fällung ihrem Ende nähert, um so weniger Manganoxydul enthält der Niederschlag und um so schneller erfolgt seine Abklärung. Nach gerade beendeter Fällung sind Mangan und verfügbarer Sauerstoff in dem dem Mangansuperoxyde entsprechenden Verhältnisse vorhanden und ist die Lösung leicht rosa gefärbt, entfärbt sich aber nach wenigen Minuten. Fügt man nunmehr von Neuem Permanganat hinzu und digerirt auf dem Dampfbade, so findet unter Sauerstoffentbindung wiederum Entfärbung statt. In dieser Weise fortfahrend, wurde wiederholt annähernd 30 Proc. mehr Permanganat, als zur vollständigen Fällung erforderlich waren, verbraucht, bis die Färbung nach 12 stündigem Stehen nicht vollständig verblasst war.

Es ist nicht zu verkennen, dass durch die geringe Widerstandsfähig-

1) Bullet. Soc. chim. 43 S. 66.

2) Repert. d. Chem. 1885 S. 2.

keit der Volhard'schen Niederschläge gegen die Einwirkung von selbst sehr schwachen Säuren und von Permanganat bei mässiger Digestionswärme die Gefahr nahe gelegt ist, dass nach dieser Methode abweichende Endzahlen erhalten werden, dass also der Zweck einer leicht ausführbaren Normalmethode bei ihrer Anwendung nicht erreicht wird, weil der persönlichen Beurtheilung ein Spielraum bleibt. Diese Gefahr ist um so grösser, als sich oft ein Theil des Niederschlages als braunes Häutchen so fest an die Glaswandungen ansetzt, dass ein Erkennen der Endreaction nur schwierig ist. In etwas lässt sich diesem Uebelstande dadurch abhelfen, dass man eine grössere Menge Permanganat auf einmal in die unbewegte Flüssigkeit einfliessen lässt und alsdann heftig schüttelt. Wiederholte Versuche haben ergeben, dass durch diese Art des Permanganatzusatzes, selbst wenn man mit einem Male bis nahe an die Endreaction geht, das Ergebniss der Analyse in keiner Weise geändert wird. Sicher ist man indessen nicht, dass auch durch diesen Kunstgriff die Glaswände ihre volle Durchsichtigkeit behalten. Endlich schliesst die Ausführung der Volhard'schen Methode die Umständlichkeit ein, dass sie, da die Endreaction nur nach erfolgter Abklärung beobachtet werden kann, stets eine Vortitrirung, also mindestens eine doppelte Titrirung und verhältnissmässig lange Zeit, welche Volhard selbst auf etwa $\frac{1}{4}$ Stunde schätzt, erfordert. — Wenn man die salzsaure Eisen haltige Manganlösung mit Zinkoxyd fällt und, ohne den Eisenniederschlag abzufiltriren, mit Permanganat titirt, so erhält man zu niedrige Zahlen. Der Grund dafür liegt darin, dass man mit einer stets neutralen Lösung arbeitet, da die durch die Zersetzung des Manganchlorürs durch Permanganat frei werdende Salzsäure sofort durch das im Ueberschusse vorhandene, in der Flüssigkeit fein zertheilte Zinkoxyd gebunden wird und zwar um so leichter, je grösser dieser Ueberschuss ist. Es folgt hieraus, dass man durch die unmittelbare Titrirung ebenfalls genaue Ergebnisse erhalten muss, wenn man mit Zinkoxyd so genau neutralisirt, dass ein Ueberschuss davon nicht vorhanden ist. In weit schwächerem Grade absorbirt das im Niederschlage enthaltene Eisenoxyd frei werdende Salzsäure. Neutralisirt man eine Schwefelsäure enthaltende Eisenlösung, so gelingt es, alles Eisen als basisches Sulfat abzuscheiden, auch wenn die Flüssigkeit zuletzt noch deutlich sauer reagirt; das ausgeschiedene basische Salz wird also von sehr verdünnter Salzsäure nicht angegriffen. Dieser Fall liegt auch bei der Neutralisation mit Zinkoxyd vor, wenn vorher Zinksulfat hinzugefügt war. Dem entsprechend liefert diese Titrirung nach sehr sorgfältig ausgeführter Neutralisation durch Zinkoxyd auch bei Gegenwart von Eisen befriedigende Ergebnisse. Das Verfahren wird aber dadurch wieder unbequem.

Diese Uebelstände glaubt nun Me i n e k e dadurch beseitigt zu haben, dass er durch Eintragen der mit Zinkoxyd neutralisirten Manganoxydulösung in eine abgemessene und im Ueberschusse vorhandene Lösung von Permanganat alles Mangan sicher als Superoxyd fällt und den Ueberschuss von Permanganat durch Antimonchlorür zurückmisst. Zur Titer-

stellung wird krystallisirte Oxalsäure verwendet. Die sublimirte Oxalsäure, bei welcher man im Uebrigen von vollkommener Reinheit überzeugt sein kann, hat den Nachtheil, dass sie ausserordentlich hygroskopisch, daher ein Abwägen in einem offenen Gefässe unmöglich ist. Hat sie einmal Wasser angezogen, so ist dieses durch Trocknen bei 100° nicht mit Sicherheit vollständig zu entfernen, sondern man ist genöthigt, nochmals zu sublimiren. Die jodometrische Titerstellung nach Volhard ist, vollkommene Reinheit des Bichromates vorausgesetzt, sicherlich sehr genau, aber auch, da sie 3 Lösungen erfordert, nicht gerade bequem; in der zur Reinigung und Füllung der Büretten nöthigen Zeit lassen sich mit weniger Mühe eine grosse Anzahl von Oxalsäurewägungen ausführen.

W. Kalmann und A. Smolka¹⁾ verwenden zur Bestimmung von Mangan in Spiegeleisen und Ferromangan ein ähnliches Verfahren, wie es Dittmar (J. 1876. 572) für Chrom empfahl. Man breitet auf dem Boden eines Platintiegels 0,15 bis 0,3 Grm. der Probe gleichmässig aus und glüht im offenen Tiegel etwa 20 Minuten lang, um das Mangan in Oxyduloxyd überzuführen. Man lässt den Platintiegel bedeckt erkalten, setzt 20 Th. eines vorher geschmolzenen Gemisches von 2 Th. Boraxglas und 3 Th. kohlensaurem Natronkali hinzu und erhitzt, bis der Inhalt des Tiegels in Fluss geräth, wobei namentlich darauf zu achten ist, dass nicht viel auf den Deckel spritzt, da sich diese Theile grösstentheils zu Manganat oxydiren und hierdurch eine zu hohe Endzahl erfolgen kann. Ist der Inhalt des Tiegels geschmolzen, so wird bei voll geöffnetem Bunsenbrenner das Schmelzen durch 15 bis 20 Minuten fortgesetzt, sodann der Deckel entfernt, der Tiegel schief gelegt und das Schmelzen unter Umrühren mit einem etwa 1 Millim. starken Platinspatel noch 5 Minuten unterhalten. Hierbei ist besonders darauf Rücksicht zu nehmen, dass kein fester, unaufgeschlossener Rückstand am Boden des Tiegels bleibt. — In zwei Bechergläser lässt man aus einer in 0,1 Kubikcentim. getheilten Bürette genau gleiche Mengen von Eisenvitriollösung (1 : 10) einfließen. Für gewöhnlich genügen 10 Kubikcentim. der Lösung; für an Mangan sehr reiche Substanzen sind etwa 15 Kubikcentim. nothwendig. Man verdünnt so weit, dass bei der späteren Behandlung der Tiegel vollständig unter die Flüssigkeit zu liegen kommt. Der erkaltete Tiegel sammt Deckel sowie auch der Rührdraht werden in eines der Bechergläser mit Eisenvitriollösung gegeben, dieses sodann mit einer Uherschale bedeckt und, damit die Lösung der Schmelze rascher von statten geht, etwas concentrirte Schwefelsäure zugegeben, doch nicht so viel, dass die Lösung zu stürmisch vor sich geht. Die Schmelze löst sich unter Kohlensäure-Entwicklung in der Eisenvitriollösung in etwa $\frac{1}{4}$ Stunde, genügenden Schwefelsäurezusatz vorausgesetzt, auf. Nun titirt man sowohl die unveränderte Eisenvitriollösung, als auch jene, in welcher man die Schmelze gelöst, mit Chamäleon. Der Unterschied der in beiden Fällen gebrauchten Chamäleonlösung, multiplicirt mit dem Mangantiter

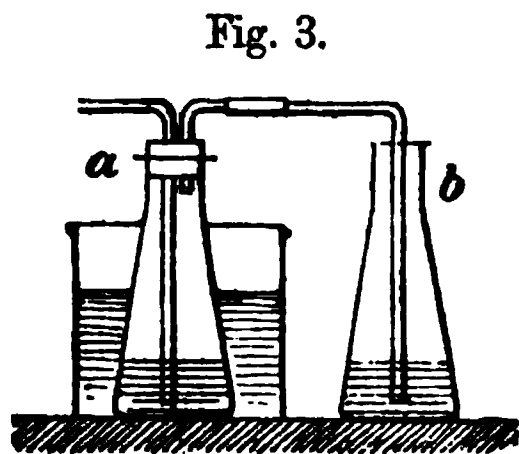
1) Monatsh. f. Chemie 1885 S. 65.

derselben, gibt den Mangangehalt der Probe. — Das Verfahren ist nicht für Stahl u. dgl., wohl aber für solche Proben geeignet, in denen durch Glühen das Mangan in Manganoxyduloxyd übergeht, der Gehalt an Mangan mindestens 1 bis 2 Proc. beträgt, ferner in der Probe ausser Mangan kein anderer Stoff enthalten ist, welcher bei der Aufschliessung in eine an Eisenvitriollösung Sauerstoff abgebende Verbindung verwandelt wird, wie z. B. Chrom.

Nach W. Mathesius¹⁾ wird zur Bestimmung des Mangans in Salzsäure gelöst, mit Brom oxydirt und, wenn nöthig, zur Abscheidung etwa vorhandener Kieselsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Nachdem wieder mit Salzsäure aufgenommen ist, wird das Ganze, ohne zu filtriren, in einen Literkolben gespült, in demselben mit Ammoniak nahezu neutralisirt und dann mit in Wasser aufgeschlämmtem Zinkoxyde im Ueberschusse versetzt. Man verdünnt hierauf bis zur Marke, mischt und filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter die Hälfte (0,5 L.) ab. Letztere versetzt man noch mit ziemlich viel ganz reinem Chlorammon, dann mit Ammoniak in sehr starkem Ueberschusse und fällt das Mangan nach Wolff (S. 12) durch einen bromhaltigen Luftstrom, indem man in geeigneten Gefässen Luft zunächst durch Brom und dann durch die Manganlösung streichen lässt. Das Mangan fällt hierdurch quantitativ als MnO_2 und völlig frei von Zink aus. Durch die Flüssigkeit lässt man dann ungefähr 10 Minuten lang einen ziemlich lebhaften Luftstrom streichen, der vorher durch Ammoniakflüssigkeit getrieben ist, um aus der ersteren ein das Papierfilter stark corrodirendes Gas zu entfernen. Das Mangansuperoxyd wird durch Glühen in Mn_2O_3 verwandelt und als solches gewogen.

Nach Ch. L. Bloxam²⁾ wird zur Bestimmung von Mangan im Roheisen aus der essigsauren Lösung das Eisen durch Natriumphosphat gefällt. Aus dem Filtrate fällt man das Mangan durch Zusatz von Ammoniak als Phosphat, glüht den Niederschlag schwach im Tiegel und wiegt als $Mn_2P_2O_7$.

Bei der Bestimmung des Schwefels in Roheisen und in Hochofenschlacken soll man nach C. Reinhardt³⁾ den durch Salzsäure entwickelten Schwefelwasserstoff nicht in U-Röhren oder



Kugelröhren mit Bromsalzsäure leiten, da sich sonst an den Wandungen des ersten Schenkels oder der ersten Kugel Schwefel abscheidet. Es ist daher besser das Gas in Kalilauge zu leiten. Das Kölbchen a (Fig. 3) ist mit 50 bis 100 Kubikcentim. Kalilauge angefüllt und steht in einem Gefäss mit kaltem Wasser, um den überdestillirenden Salzsäuredämpfen, welche eine Temperatur-

1) Chem. Zeit. 1884 S. 1778.

2) Chemic. News 50 S. 112.

3) Stahl und Eisen 1885 S. 550.

erhöhung im Kölbchen *a* verursachen, entgegenzuwirken. Das Kölbchen *b* enthält etwas Kaliumpermanganatlösung. Nach beendigter Operation wird zur Kalilauge bis zur Gelbfärbung Bromwasser hinzugefügt, dann mit Salzsäure übersättigt, eingeeengt und heiss mit Baryumchlorid gefällt. Im Kölbchen *b* finden sich selten Spuren von Schwefelsäure, welche durch Uebersättigen mit Salzsäure, Eindampfen und Fällen mit Baryumchlorid gewonnen werden können. Als Gas zum Nachspülen wendet man selbstverständlich gereinigtes Wasserstoffgas an. Ganz ausgezeichnet wird H_2S von alkalischer Bleioxydlösung absorbirt, welche letztere man in obige 2 Kölbchen füllt. Das Bleisulfid wird abfiltrirt, ausgewaschen, mit verdünnter Salpetersäure erwärmt und filtrirt. Das Filtrat dampft man auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in einer Glasschale ein und bestimmt auf bekannte Weise das Blei als Sulfat.

C. Reinhardt¹⁾ empfiehlt die Titration des Eisens mittels Chamäleon in salzsaurer Lösung unter Zusatz von Zinnchlorür.

Nach J. Hood²⁾ kann man den störenden Einfluss der freien Salzsäure bei der Titration mit Permanganat durch Zusatz von Magnesiumsulfat beseitigen.

Nach L. Schneider³⁾ wurde eine Wolfram-Eisenlegirung, welche:

Eisen	68,363 Proc.
Wolfram	28,181
Mangan	0,986
Kobalt und Nickel . .	Spur
Silicium	0,233
Phosphor	0,008
Schwefel	Spur
Kohlenstoff	1,882

enthielt und ein specifisches Gewicht von 9,306 gegen Wasser von 17° hatte, in groben Stücken mit Salzsäure gekocht und, nachdem die Wasserstoffentwicklung aufhörte, das auf den Stücken lose haftende Krystallpulver mit den Fingern abgerieben und dies mit denselben Stücken mehrmals wiederholt. Das so erhaltene metallische Pulver wurde noch wiederholt mehrere Stunden mit Salzsäure gekocht, schliesslich mit Wasser, kochender Aetzkalklösung, Alkohol und Aether gewaschen und im Wasserstoffstrom geblüht. Man erhielt auf diese Weise etwa 40 Procent eines metallischen Rückstandes, welcher aus zwei durch den Magnet trennbaren Legirungen besteht, während nur Spuren von Wolfram in Lösung gingen (vgl. J. 1884. 8). Der grösste Theil — und zwar 90 Procent dieses Rückstandes — besteht aus licht stahlgrauen, vollkommen unmagnetischen Körnern, welche aus gut ausgebildeten, einzelnen oder verwachsenen regelmässigen Octaedern bestehen. Dieselben sind so hart, dass sie Glas ritzen, lassen sich jedoch in Folge ihrer grossen Sprödigkeit in der Achat-

1) Stahl und Eisen 1884 S. 704.

2) Chemic. News 50 S. 278.

3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. *257.

reibschale leicht zerreiben. Der Eisengehalt derselben schwankt zwischen 24 und 31 Proc., der Kohlenstoffgehalt zwischen 1,4 und 1,6 Proc. An der Luft erhitzt, verglimmt das Pulver zu einem braunen unmagnetischen Pulver, welches durch Glühen im Wasserstoffstrome wieder Wolframeisen gibt, wobei die Krystalle ihre Form behalten; durch kochende Salzsäure lässt sich aus denselben kein Eisen ausziehen. — Um das Verhalten des Eisens gegen den Magnet in einer anderen Legirung damit zu vergleichen, wurde das vollkommen unmagnetische Pulver eines Ferromangans, welches 57,6 Proc. Mangan, 35,0 Proc. Eisen und 5,87 Proc. chemisch gebundenen Kohlenstoff enthielt, durch Glühen an der Luft oxydirt. Hierbei bildete sich Eisenoxyduloxyd; das ganze Pulver wurde in Folge dessen magnetisch und nach dem Reduciren im Wasserstoffstrome konnte das metallische Eisen mit dem Magnete ausgezogen werden. Dass Wolfram auf die chemischen Eigenschaften des Eisens auch bei bloss mechanischer Anlagerung einen bedeutenden Einfluss ausübt, zeigt übrigens schon das zu diesem Versuche verwendete Wolframeisen, welches gegen eine Lösung von Kupferchlorid sich vollkommen indifferent verhielt. Die mikroskopische Betrachtung der zerdrückten Krystalle bestätigte die Vermuthung, dass dieselben hohl sind; dem entsprechend haben dieselben nur 3,67 spec. Gew. Der magnetische Theil des durch Behandeln von Wolframeisen mit Salzsäure erhaltenen Rückstandes ist schwarzgrau, metallisch und hat, unter dem Mikroskope betrachtet, ein schaumartiges Aussehen. Dieselben enthalten 68,1 Proc. Eisen, 27,7 Proc. Wolfram und 4,1 Proc. Kohlenstoff. Durch Erhitzen an der Luft verglimmt auch dieses Pulver unter etwa 31 Proc. Sauerstoffaufnahme und bleibt magnetisch. Durch Glühen im Wasserstoffstrome wird es ebenfalls wieder leicht zu Wolframeisen reducirt, aus welchem sich durch Salzsäure ein grosser Theil des Eisens ausziehen lässt. Der nach dem Kochen mit Salzsäure bleibende Rückstand enthält nun mehr etwa 40 Proc. Eisen. — Beide Wolframlegirungen blieben auch beim Kochen eines 23,5 Proc. Wolfram enthaltenden Roheisens mit Salzsäure zurück; nur erhielt man etwas mehr von der eben beschriebenen magnetischen, unkrystallisirten Legirung. Die Trennung der zwei Legirungen durch wiederholtes sorgfältiges Ausziehen mit dem Magnete gelingt sehr gut.

Wolframstahl folgender Zusammensetzung:

Eisen	85,00 Proc.
Wolfram	11,028
Mangan	1,490
Silicium	0,263
Phosphor	0,007
Kohlenstoff	2,147

mit Salzsäure erwärmt, hinterliess 13,1 Proc. feines unmagnetisches Pulver, welches 22 Proc. Eisen und 1,1 Proc. chemisch gebundenen Kohlenstoff enthielt, also einen in Bezug auf chemische Zusammensetzung der oben besprochenen krystallisirten Legirung entsprechenden Rückstand, während Wolfram haltiger weicher Stahl beim Behandeln mit Salz-

säure von der Verdünnung 1 zu 8 Th. Wasser nur Spuren Eisen haltendes Wolfram und zwar in so feiner Vertheilung zurücklässt, dass es sich selbst in Aether nur sehr langsam zu Boden setzt.

Die besprochenen Legirungen sind nur als Wolfram zu betrachten, welches je nach seiner Oberflächenbeschaffenheit mehr oder weniger Eisen enthält, das durch Contactwirkung vor der Auflösung durch Säuren geschützt wird. Bemerkenswerth hierbei ist jedoch der Kohlenstoffgehalt des zurückgehaltenen Eisens, welcher stets ein viel höherer ist als jener der übrigen umhüllenden Eisenmasse. Es findet also gleichzeitig mit dem Erstarren des Wolframs eine Trennung von höher gekohltem Eisen statt und erscheint mithin die Annahme gerechtfertigt, dass die Gegenwart desselben zur Verflüssigung des Wolframs nothwendig war, ja dass vielleicht im geschmolzenen Zustande irgend eine chemische Bindung stattgefunden habe, aus welcher sich das Wolfram, ähnlich dem Graphit im Roheisen, beim Erkalten in Octaedern ausscheidet. Durch das Entziehen des Kohlenstoffes bei der Stahlbildung, wodurch die umschliessende Masse zäher und schwerflüssiger wird, und durch mechanische Bearbeitung desselben schwinden die einer Krystallbildung günstigen Bedingungen; das Wolfram bleibt daher beim Behandeln mit Säuren in feiner Vertheilung zurück, hält jedoch bei hohem Kohlenstoffgehalte des Stahles immerhin noch beträchtliche Mengen Kohleneisen, bis es endlich bei dem an Kohlenstoff armen Wolframeisen als unendlich feines Pulver in der Eisenmasse eingebettet erscheint. — Die grössere Widerstandsfähigkeit des Wolframstahles gegen atmosphärische Einflüsse, sowie die Eigenschaft, schönen Damast anzunehmen, ist aus der Beimengung des Wolframs zu erklären. Die Härte des Eisens wächst bekanntlich mit dem Gehalte von an und für sich harten Legirungen desselben mit Kohlenstoff, Silicium, Phosphor u. dgl. Aehnlich wirkt das Wolfram; nur bleibt dasselbe chemisch ungebunden, während die erstgenannten Elemente mit Eisen chemische Verbindungen eingehen, welche sich durch Härte auszeichnen. Daher kann eine grosse Härte des Stahles auch nur durch grosse Mengen Wolfram erreicht werden.

II. Schlacken, deren Bildung und Verwendung.

Zur Herstellung von Schlackenkieß aus Hochofenschlacke benutzt die Vereinigte Königs- und Laurahütte, Aktiengesellschaft für Bergbau und Hüttenbetrieb in Königshütte (*D. R. P. Nr. 30 643) eine Vorrichtung, bestehend aus einer langen, auf Leitrollen wagerecht ruhenden Kastenreihe (Paternosterwerk), welche an den beiden Enden durch sechsseitige Wellen in bekannter Weise in Bewegung gesetzt wird. Die einzelnen Kästen sind flach, so dass die in dieselben eingelassene flüssige Schlacke eine nicht zu starke Schicht bildet und dadurch Gelegenheit findet, schnell zu erstarren. Die Schlacke läuft nun aus dem Hochofen durch eine Rinne, deren Endpunkt sich über dem einen Wendepunkte der in Bewegung befindlichen Kastenreihe befindet,

in die einzelnen Kasten hinein. Die auf jeden Kasten fallende Schlackenmenge kann durch Veränderung der Geschwindigkeit, mit welcher sich die Kastenreihe bewegt, geregelt werden. Auf dem Wege, den die einzelnen Kasten bis zum zweiten Wendepunkte zurücklegen, gibt die in denselben befindliche Schlacke ihre Wärme zum grössten Theile an die umgebende Luft ab; diese Abgabe wird noch verstärkt durch gegen die Aussenseite der Kasten gespritztes Wasser. Nachdem die Schlacke hierdurch in einen genügend zähen Zustand übergeführt ist, wird bei der weiteren Fortbewegung ein starker Wasserstrom von oben auf die Schlacke geleitet, so dass sie zerspringt und am Wendepunkte der Kasten aus denselben herausfällt.

Nach S. G. Thomas in El Biar (D. R. P. Nr. 30 209) wird in eine erhitzte Bessemerbirne Chlornatrium in starkgepressten Blöcken oder Cylindern, welchem Eisen- oder Manganoxyd oder Magnesia oder Kalk und Chlorcalcium als Bindemittel zugegeben ist, eingebracht. Um eine zu schnelle Verflüchtigung der Chloride zu verhindern, können dieselben auch mit einer Gusseisenplatte bedeckt werden. Hierauf wird geschmolzenes siliciumreiches (am besten über 4 Proc. Silicium enthaltendes) und möglichst kohlenstoffarmes Roheisen eingelassen und durch Düsen heisse Luft und auf mindestens 300° erhitzter Dampf eingeblasen. Mit Hülfe dieser Gebläse wird auch noch der Rest der Chloride in die Birne eingeführt. Bei Beendigung des Processes, welche an dem lebhaften Verbrennen des Kohlenstoffes mit Hülfe des Spectroskopes erkannt wird, findet sich das Alkalisilicat mit etwas Eisenoxyd vermischt in der abgelassenen Schlacke. Aus dieser kann dasselbe entweder durch Auslaugen als solches gewonnen oder es kann auf Carbonat verarbeitet werden (vgl. Engl. P. 1884 Nr. 1341, 1343).

Nach F. W. Martino in Sheffield (Engl. P. 1884 Nr. 2354) soll die bei der Entphosphorung erhaltene basische Schlacke gepulvert, mit 1 bis 4 Proc. saurem Alaunkuchen gemischt und geglüht werden. Dieses saure Pulver wird in Abwässer gerührt, das durch Absetzen geklärte Wasser soll dann nochmals mit gepulverter Schlacke erhitzt und nach dem Abziehen von dem Niederschlage unter Zusatz von Schlacke und Kalk gekocht werden, um das Ammoniak zu gewinnen. Die Niederschläge aus den 3 Behältern sollen schliesslich mit Schwefelsäure aufgeschlossen zum Düngen verwendet werden.

R. Bosse¹⁾ empfiehlt Thonerde haltige, in Wasser abgeschreckte und dann gemahlene Schlacke mit Kalk gemischt als sogenannten Puzzolancement. 100 Th. Schlacke mit Luftkalk, oder Wasserkalk gemischt, sollen folgende Zugfestigkeiten gegeben haben:

0 Luftkalk	. .	0 Kilo/Quadratc.	0 Wasserkalk	. .	0 Kilo/Quadratc.
25	"	11	25	"	5,75
50	"	17	50	"	12,53
75	"	13,5	75	"	17,35
100	"	9,5	100	"	14,04

1) Stahl und Eisen 1885 S. 447.

Die Zusammensetzung dieser Hochofenschlacke wird nicht angegeben, sondern nur bemerkt, dass mit den in Deutschland vorherrschenden, an Thonerde armen Schlacken kein brauchbarer Cement herzustellen sei. (So lange nicht nähere Angaben über diese Schlacke vorliegen, wird man die angeblichen Vorzüge dieses Produktes dem Portlandcemente gegenüber mit Vorsicht aufzunehmen haben.)

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in den basischen Entphosphorungsschlacken werden nach C. Brunnemann¹⁾ 10 Grm. Schlacke in einem Becherglase mit 10 Kubikcentim. Schwefelsäure, 50 Kubikcentim. Salzsäure und 20 Kubikcentim. Salpetersäure etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht. Die erkaltete Lösung, in welcher sich neben Kieselsäure, Kohle und Graphit auch mehr oder weniger grosse Mengen Gyps ungelöst befinden, wird in einen Literkolben gespült, mit etwas Salzsäure versetzt, um den Gyps beim nachherigen Verdünnen mit Wasser in Lösung zu bringen, und dann bis zur Marke aufgefüllt. Nach mehrmaligem Umschütteln lässt man absetzen und dampft dann 50 oder 100 Kubikcentim. der darüber stehenden klaren Flüssigkeit in einer Porzellanschale so lange ein, bis die noch vorhandene Salzsäure und Salpetersäure fast abgeraucht ist, neutralisirt dann die freie Schwefelsäure mit verdünnter Ammonlösung (1:5), indem man letztere mit Hülfe einer Spritzflasche an den Rändern der Schale heruntertropfen lässt, dampft bis zur Trockne auf dem Wasserbade ein und erhitzt nachher noch $\frac{1}{2}$ Stunde bei 110° im Luftbade, um die gelöste Kieselsäure in eine unlösliche Form überzuführen. Der Rückstand wird dann mit Salpetersäure aufgenommen, filtrirt und die Phosphorsäure mit Molybdän gefällt.

Nach H. Schüchtermann in Dortmund (D. R. P. Nr. 30 891) werden die beim basischen Verfahren erhaltenen Schlacken fein zerkleinert, von metallischem Eisen möglichst befreit, mit Chlorcalciumlösung vermischt, getrocknet und in Gegenwart von Wasserdampf geblüht. Dadurch sollen die in der Schlacke enthaltenen, an Schwermetalloxyde gebundenen Säuren, wie Schwefelsäure, Kieselsäure und Phosphorsäure von jenen getrennt werden und in Verbindung mit Kalk treten. Aus diesem Produkte kann man nun nach bekannten Methoden die Phosphate gewinnen.

Drevermann in Königsborn (D. R. P. Nr. 32 071 und 32 152) beschreibt die Aufbereitung der Schlacken²⁾.

A. D. Elbers³⁾ will zerkleinerte Hochofenschlacke, namentlich Schlackenwolle durch Rösten an der Luft entschwefeln. Die erhaltene sog. raffinirte Schlacke soll zur Herstellung von Cement, Glas u. dgl. verwendet werden. Als Anhaltspunkt für die Beurtheilung einer gegebenen Hochofenschlacke auf Raffinirbarkeit ist für weisses Produkt als maassgebend zu betrachten, dass der Sauerstoff von Kieselsäure und Thonerde zusammen sich zu dem der übrigen Bestandtheile

1) Chem. Zeit. 1885 S. 1335.

2) Dingl. polyt. Journ. 257 S. *407.

3) Dingl. polyt. Journ. 258.

nicht wesentlich höher als $1\frac{1}{2}:1$ stellen darf, wie aus den folgenden Analysen amerikanischer Schlacken ersichtlich und wenn nicht über ungefähr $\frac{1}{2}$ Proc. Manganoxydul in der Schlacke ist, da je nach den Verhältnissen der Gruppierung Eisensulfid als ausscheidbare Verbindung oder Eisenoxyd in Lösung vorkommt, und letzteres sich aus dem Gemische von Kalkaluminaten und Ferraten ergibt, welches bei höherer Temperatur in Silicat übergeht, aber bei langsamer Abkühlung sich theilweise wieder zersetzen kann.

	Orange Co., N. Y.	Durham, Pa.	Stanhope, N. J.	Conshohocken, Pa.
SiO ₂ . . .	40,02	40,60	38,20	43,20
Al ₂ O ₃ . . .	8,43	4,79	10,26	16,4
CaO . . .	23,85	28,30	27,08	34,7
MgO . . .	20,48	21,49	19,63	1,1
FeO . . .	0,51	1,04	Fe 1,77	1,2
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	2,53	—
MnO . . .	0,58	0,60	0,23	Spur
CaS . . .	4,64	2,56	S 1,14	S 0,3
		SiO ₂ 0,86		
Alkali . . .	1,43	P ₂ O ₅ 0,01	—	2,3
		H ₂ O 0,10		
	99,94	100,35	100,84	99,20

A. Brackelsberg¹⁾ hat Versuche über das Verhalten des Phosphors zu Eisen und Schlacke ausgeführt. — G. Hilgenstock²⁾ spricht denselben jede Bedeutung ab, so dass auf diese Arbeiten verwiesen werden muss (vgl. J. 1884. 29).

Nach G. Leuchs in Nürnberg (D. R. P. Nr. 32 898) werden bei seinem Verfahren zur Darstellung von reinem Calciumphosphat, basischen Phosphaten oder Schlacken o. dgl. die gemahlenen und von etwa vorhandenen Metallen durch Absieben oder Schlämmen befreiten Schlacken mit in der 5- bis 15fachen Menge lauwarmen Wassers gelöstem Alkalibicarbonat verrieben, worauf die Lauge von dem Rückstande durch Filterpressen mit Auswaschung getrennt wird. Die Lauge wird zum Kochen erhitzt und hierauf unter Umrühren auf einmal mit so viel Kalkbrei versetzt, dass 9 Th. Kalk auf 7 Th. Phosphorsäure kommen. Das ausgefallene Calciumphosphat wird von der Lauge getrennt, ausgewaschen und getrocknet. Die vereinigten Laugen werden durch Abdampfen vom Waschwasser befreit, hierauf mit Kohlensäure gesättigt und von neuem verwendet. Um nach längerem Gebrauche der Laugen dieselben von aufgenommenen fremden Stoffen zu befreien, werden die noch nicht mit Kalk behandelten Laugen eingedampft, bis in 100 Th. Lauge 20 Th. Natriumcarbonat enthalten sind. In die auf 30° abgekühlten Laugen wird Kohlensäure eingeleitet, wodurch Natriumbicarbonat ausfällt, welches von der Lauge zu trennen ist. Sollen Ferriphosphat haltige Schlacken verarbeitet werden, so müssen dieselben erst durch Glühen eines Gemisches derselben mit Bicarbonat und Kohle

1) Stahl und Eisen 1885 S. 545.

2) Stahl und Eisen 1885 S. 609.

reducirt werden. Der erst erhaltene Rückstand wird mit Thon und Sand in solchen Mengen versetzt, dass die gesammte Menge der Thonerde, des Kalkes und Kieselsäure jener des Portlandcementes entspricht, hierauf getrocknet und in Cementöfen gebrannt, um als C e m e n t verwendet zu werden.

Nach M. N a h n s e n in Schönebeck (D. R. P. Nr. 32 956) werden die rohen oder in reducirender Flamme desoxydirten S c h l a c k e n entweder mit Ammoniaksalzen geglüht oder mit deren Lösungen gekocht. Im ersteren Falle werden die entstandenen Eisenoxydul- bzw. Mangan- oxydul-, Magnesium- und Calciumverbindungen durch Auslaugen aus dem Glühprodukt entfernt, im letzteren die Lösungen derselben von den unlöslichen Phosphaten durch Abgiessen, Filtration oder Auswaschen getrennt.

G. D e u m e l a n d t in Potsdam (D. R. P. Nr. 32 957) will die basischen Schlacken mit Ammoniumsalzlösungen kochen und die von zurückbleibendem Eisen- und Calciumphosphat und -Silicat getrennten Laugen mit dem abdestillirten Ammoniak versetzen, wodurch Thonerde und Eisenoxydul gefällt werden. Durch Zuführung von Luft wird nach Entfernung des Niederschlages das Mangan in Mangansuperoxyd übergeführt, nach Entfernung des letzteren werden Kalk und Magnesia durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, durch welche Operation die ursprüngliche Ammoniaksalzlösung wieder hergestellt wird.

Nach H. P r e c h t in Neu-Stassfurt (D. R. P. Nr. 33 253) werden Phosphorite, Koprolithe, P h o s p h o r s c h l a c k e u. dgl. in Salzsäure gelöst und darauf sämtliche in Lösung vorhandene Eisenoxydsalze in Eisenoxydulsalze durch Reductionsmittel, wie Schwefelcalcium, Schwefelwasserstoff u. s. w., übergeführt. Zu der so behandelten Lösung wird so viel Kalkhydrat oder fein vertheiltes Calciumcarbonat zugesetzt, dass von der in der Lösung vorhandenen Phosphorsäure etwa 80 Proc. als zweibasisches Calciumphosphat gefällt werden, während noch etwa 20 Proc. in Lösung bleiben. Nachdem der Niederschlag abgepresst ist, wird zu der Lösung von neuem so viel Kalkhydrat zugesetzt, dass sämtliche noch in Lösung befindliche Phosphorsäure in Form von Calciumphosphat und Eisenoxydulphosphat vollständig gefällt wird. Dieser Niederschlag wird von der von Phosphorsäure freien Lösung abgepresst und kann für sich als unreines Phosphat verwerthet werden, oder er wird mit einer neuen Menge des in Salzsäure gelösten Calciumphosphats behandelt und dadurch Eisenoxydulphosphat in zweibasisches Calciumphosphat übergeführt, während Eisenchlorür in Lösung geht.

III. *Herstellung von Roheisen.*

L. B r o o k e ¹⁾ beschreibt einen eisernen Winderwärmungs-
apparat; — W e i m e r ²⁾ einen einräumigen Winderhitzer.

1) Stahl und Eisen 1885 S. *53.

2) Engineering Mining Journ. 37 S. *459; Dingl. polyt. Journ. 255 S. *31.

Nach Weinlig¹⁾ gehen über die zweckmässigste Form der Hochöfen die Ansichten der Techniker weit auseinander, so dass im Siegerland kaum zwei Hochöfen vorhanden sind, welche sich einander gleichen. Durch die heutige Form der Hochöfen — Erweiterung des Gichtdurchmessers nach dem Kohlensacke und Wiederverengung nach dem Gestelle zu — will man die Schmelzmaterialien nach der Ofenmitte hin auflockern und den Niedergang derselben verlangsamen. Da sich aber die Schmelzmaterialien von der Gicht bis zum Kohlensacke nur unmerklich in ihrem Volumen verändern, so stände der Anordnung cylindrischer Schächte nichts entgegen. Trotzdem sind dieselben nicht beliebt. Den Kohlensackdurchmesser soll man nicht über 6 Millim. wählen, wegen der erforderlichen gleichmässigen Vorbereitung der Erze durch die reducirenden Gase. Der Durchmesser der Gicht richtet sich nach der Konstruktion des Gasfanges. Eine in der Achse des Hochofens lockere Beschickung erreicht man am besten durch ein Mittelrohr und eine Langen'sche Glocke bei nicht zu weiter Gicht. Erachtet man aber die Schüttung des Parry'schen Trichters als die zweckmässigste, dann wähle man eine enge Gicht. Die Gase sind immer in der Mitte abzu ziehen. Offene Gichten sind unzweckmässig. Aus dem Durchmesser des Kohlensackes und des Gestelles und der Höhe des Kohlensackes über dem Bodenstone ergibt sich der Rastwinkel. Derselbe war früher 60 bis 65°; er beträgt heute 70 bis 80°. Flache Rasten stehen einer Vergrösserung des Ausbringens entgegen. Der Durchmesser des Gestelles sollte nicht über 2 Meter steigen; nur bei hoch erhitztem Winde (800°) darf das Gestell vergrössert werden. Zur Beurtheilung des Betriebes sind häufig Gasanalysen zu machen (J. 1880. 231).

Die von W. J. Taylor²⁾ in Chester (New-Jersey) mit einem cylindrischen Hochofen vorgenommenen Versuche sind misslungen. Lürmann³⁾ und W. Schmidhammer⁴⁾ besprechen dieselben.

A. Wendt⁵⁾ beschreibt einen Schmelzofen mit gekühlter Rast für Eisen- und Bleidarstellung.

C. Th. Jung⁶⁾ bespricht die Hochofengasfänge.

Der Vorschlag der Société des Aciéries de Longwy in Longwy (D. R. P. Nr. 30 545) befasst sich mit der Herstellung von Manganhaltigen Koks. Dieselben sollen besonders zur Erzeugung von Bessemer-Roheisen mit möglichst geringem Schwefelgehalte und 1,5 bis 2 Proc. Mangan, wie es sich besonders für den basischen Process eignet, dienen. Gibt man das Mangan in den Erzen auf, so wird dasselbe zum grössten Theile verschlackt. Mischt man aber das Manganerz

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885 S. *245.

2) Engineering Mining Journ. 38 S. *187.

3) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885 S. *373.

4) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 345.

5) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1884 S. *617; Dingl. polyt. Journ. 258 S. *484.

6) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. *970.

mit dem Koks, so verbindet es sich unmittelbar mit dem Schwefel derselben und geht als Schwefelmangan in die Schlacke, während der übrige Theil des Mangans reducirt in das Eisen übergeht. Zur Herstellung der Mangankoks werden Kohle und Manganerze, unter Umständen auch noch andere Zuschläge, in Pulverform vermischt und verkocht. Nach Versuchen mit derartigen Mangankoks sollen dieselben mehr als die Hälfte Mangan, welches sonst in den Erzen enthalten sein müsste, um ein Roheisen mit bestimmtem Mangangehalte zu erblasen, ersparen.

P. Trasenster¹⁾ bespricht die Herstellung von Roheisen in den Vereinigten Staaten.

The American Iron News geben nachstehenden Vergleich über die Fabrikationsunkosten, welche an verschiedenen Orten Nordamerikas bei der Erblasung einer Tonne Roheisen entstehen:

	Brenn- material	Erz	Zuschlag	Löhne, Verschleiss	Summe Mark
Lehigh Valley . . .	21,00	33,60	3,23	13,65	71,48
Schuylkill Valley . .	18,19	47,67	1,39	14,36	81,61
Virginia	16,30	14,28	2,10	13,65	46,33
Pittsburg	12,60	42,00	3,23	13,65	71,48
Alabama	20,00	5,84	3,36	11,80	41,00
Buffalo Gap	15,75	15,75	4,20	8,40	44,10
Middlesbro', Engl. . .	15,29	12,22	2,52	6,97	37,00

Nach H. v. Jüptner²⁾ floss aus der Lürmann'schen Schlackenform eines Hochofens eine dünnflüssige, ausser dem Ofen unter Entwicklung eines dichten, erstickenden Qualms erstarrende Masse aus von folgender Zusammensetzung:

In Wasser unlöslich	{	Kohle	1,37 Proc.
		Schlacke	6,39
		Schwefelkalium	2,99
In Wasser löslich	{	Kohlensaures Kalium . .	36,52
		Cyankalium ³⁾	49,58
		Cyansaures Kalium . . .	1,15
		Rhodankalium	Spur
		Kaliummetasilicat . . .	1,75

Die Beschickung bestand aus gleichen Raumtheilen Koks und Holzkohle, gerösteten Spatheisensteinen mit 10 Proc. Puddelschlacken und 20 Proc. Kalkstein. Der Ofen zeigte starken Gargang bei 400° Windtemperatur und einer Erzeugung von 22 bis 23 Tonnen Roheisen (mit 2,75 Proc. Silicium und 5,75 Proc. Mangan).

Im Anschlusse an die Versuche von Friderici (J. 1882. 43), Schellhammer (J. 1882. 59), Bell (J. 1882. 69), Tamm (J. 1883. 79)

1) Revue univers. 1885; Stahl und Eisen 1885 S. *552 u. 595.

2) Chem. Zeit. 1885 S. 448 u. 888.

3) Vgl. Wagner-Fischer: Handbuch d. chem. Technologie 12. Aufl. S. 17.

und Klüpfel (J. 1884. 69) berichtet J ü p t n e r über die W ä r m e a u s -
n u t z u n g im Hochofen. In der Untersuchungswoche wurden ver-
gichtet 249,6 Tonnen Erz, 6 Tonnen Wascheisen, 26,1 Tonnen Kalkstein,
106,48 Tonnen Holzkohle, gewonnen 114,6 Tonnen Roheisen, 64,6 Tonnen
Schlacke, 3,275 Tonnen Gichtstaub und 6 Tonnen Wascheisen. Mittlere
Windtemperatur = 350°. Windpressung gleich 60 Millim. Wassersäule.
Düsenweite = 55 Millim. Temperatur der Gichtgase = 127°. Feuch-
tigkeitsgehalt des Windes = 0,87 Gew.-Proc. Lufttemperatur = 17°. Barometerstand = 710 Millim. Die Stoffe hatten folgende Zusammen-
setzung:

Bestandtheile	Erz	Kalkstein	Schlacke	Gichtstaub	Holzkohle
Kali	—	—	—	0,85	0,10
Natron	—	—	—		
Kalk	0,92	54,08	26,25	6,35	0,79
Magnesia	4,72	0,60	16,07	3,39	0,17
Eisenoxydul	20,27	—	5,56	16,59	—
Eisenoxyd	41,18	—	—	40,50	0,01
Thonerde	2,11	0,16	7,07	2,95	—
Manganoxyduloxyd	2,80	—	3,89	2,98	—
Kupferoxyd	0,076	—	0,13	0,06	—
Kieselsäure	12,85	0,44	39,99	13,75	0,47
Schwefelsäure	0,288	0,03	1,04	0,30	0,03
Phosphorsäure	0,228	0,03	0,007	0,072	0,05
Kohlensäure	2,32	43,15	—	6,79	0,63
Wasser	12,50	1,58	—	—	10,25
Kohlenstoff	—	—	—	4,75	86,25
Stickstoff	—	—	—	—	0,52
Wasserstoff	—	—	—	—	1,01

	Rohseine
Eisen	91,761 Proc.
Kohlenstoff, gebunden	0,892
Graphit	2,800
Silicium	1,800
Schwefel	0,018
Phosphor	0,042
Mangan	2,650
Kupfer	0,032

Durchschnittliche Zusammensetzung der Gichtgase:

CO ₂	8,5	Vol.-Proc.	×	44	Mol.-Gew.	=	374,0	Gew.-Th.
O ₂	0,4	"	×	32	"	=	12,8	"
CO	28,1	"	×	28	"	=	786,8	"
CH ₄	0,8	"	×	16	"	=	12,8	"
H ₂	7,1	"	×	2	"	=	14,2	"
N ₂	55,1	"	×	28	"	=	1542,8	"

Auf 100 Th. Roheisen:

	vergichtet		erzeugt
Erz	216,18	Roheisen	100,00
Kalkstein	22,77	Schlacke	56,40
Kohle	93,78	Gichtstaub	2,85
Wascheisen	5,23	Wascheisen	5,23
	<hr/> 337,96		<hr/> 164,48

Somit in die Gichtgase getreten 173,48 Th. Für 100 Th. erzeugten Roheisens wurden (nach Abzug des Wascheisens) vergichtet:

Bestandtheile	Erz	Kalkstein	Holzkohle	Summe
Kali	—	—	0,097	0,097
Natron	—	—	0,056	0,056
Kalk	1,981	12,314	0,739	15,034
Magnesia	10,198	0,137	0,158	10,443
Eisenoxydul	43,765	—	—	43,765
Eisenoxyd	88,925	—	0,004	88,929
Thonerde	4,562	0,036	—	4,598
Manganoxyduloxyd	6,046	—	—	6,046
Kupferoxyd	0,124	—	—	0,124
Kieselsäure	27,677	0,100	0,070	27,847
Schwefelsäure	0,623	0,007	0,026	0,656
Phosphorsäure	0,061	0,007	0,049	0,117
Kohlensäure	5,010	9,824	0,636	15,471
Wasser	26,984	0,360	0,581	36,925
Kohlenstoff	—	—	80,624	80,624
Stickstoff	—	—	0,487	0,487
Wasserstoff	—	—	0,947	0,947
Summe	215,956	22,786	93,474	332,216

Das erzeugte Roheisen enthält:

Eisen	91,761 Th.
Kohlenstoff	3,692
Silicium	1,800
Schwefel	0,018
Phosphor	0,042
Mangan	2,650
Kupfer	0,037

Ausserdem wurden gewonnen:

Bestandtheile	Schlacke	Gichtstaub	Summe
Kali	—	0,024	0,024
Natron	—		
Kalk	14,801	0,181	14,982
Magnesia	9,061	0,112	9,173
Eisenoxydul	3,121	0,472	3,593
Eisenoxyd	—	0,154	1,151
Thonerde	3,986	0,084	1,070
Manganoxyduloxyd	2,193 ¹⁾	0,090	2,283
Kupferoxyd	0,063	0,002	0,075
Kieselsäure	22,547	0,391	22,938
Schwefelsäure	0,586 ²⁾	0,009	0,595
Phosphorsäure	0,004	0,002	0,006
Kohlensäure	—	0,194	0,194
Kohlenstoff	—	0,135	0,135
Summe	56,372	2,850	59,222

1) Als Oxydul vorhanden, daher gehören hierzu 0,164 Th. Sauerstoff, um Mn_2O_4 zu geben.

2) Theilweise als Schwefel (Schwefelcalcium) vorhanden.

Berechnung der Zusammensetzung der Gichtgase.

Bestandtheile	Für 100 Th. erzeugtes Roh- eisen vergichtet	Davon erscheinen in Schlacke und Gichtstaub	Verbleiben für Roheisen und Gichtgase
Kali	0,097	0,024	0,097
Natron	0,056		
Kalk	15,034	14,982	0,052
Magnesia	10,493	9,173	1,320
Eisenoxydul	43,765	3,593	40,172
Eisenoxyd	88,929	1,154	87,775
Thonerde	4,598	4,070	0,528
Manganoxyduloxyd	6,046	2,283	3,723
Kupferoxyd	0,124	0,075	0,049
Kieselsäure	27,847	22,938	4,909
Schwefelsäure	0,656	0,595	0,061
Phosphorsäure	0,117	0,006	0,111
Kohlensäure	15,471	0,194	15,277
Wasser	36,925	—	36,925
Kohlenstoff	80,624	0,135	80,489
Stickstoff	0,487	—	0,487
Wasserstoff	0,947	—	0,947
Summe	332,216	59,222	272,994

Von dem gebildeten Roheisen waren in der Beschickung verbunden :

	mit Sauerstoff	zu
61,443 Eisen	26,332	87,775 Fe_2O_3
30,318 Kohlenstoff	8,663	38,981 FeO
3,692 Silicium	—	3,692 C
1,800 Schwefel	2,057	3,857 SiO_2
0,016 Phosphor	0,027	0,045 SO_2
0,042 Mangan	0,054	0,096 P_2O_5
2,650 Kupfer	1,028	3,678 Mn_2O_3
0,037	0,009	0,046 CuO
99,998	38,170	138,170

Zieht man dies von obigem Reste ab, so bleibt

Bestandtheile	Rest aus der vorigen Tabelle	Hiervon entfallen auf das Roheisen	die Gichtgase
Kali	0,097	—	0,097
Natron	0,032	—	0,032
Kalk	0,052	—	0,052
Magnesia	1,320	—	1,320
Eisenoxydul	40,172	38,981	1,191
Eisenoxyd	87,775	87,775	—
Thonerde	0,528	—	0,528
Manganoxyduloxyd	3,733	3,678	0,085 ¹⁾
Kupferoxyd	0,049	0,046	0,003
Kieselsäure	4,909	3,857	1,052
Schwefelsäure	0,061	0,045	0,016 ²⁾
Phosphorsäure	0,111	0,096	0,015
Latus	138,839	134,478	4,391

1) Sollte nach dem früheren 0,164 Sauerstoff sein.

2) Ist Sauerstoff, da ein Theil des Schwefels als Schwefelcalcium in der Schlacke vorhanden ist.

	Uebertrag	138,839	134,478	4,391
Kohlensäure	.	15,277	—	15,277
Wasser	.	36,935	—	36,925
Kohlenstoff	.	80,489	3,692	76,797
Stickstoff	.	0,487	—	0,487
Wasserstoff	.	0,947	—	0,947
	Summe	272,974	138,170	134,824

In 100 Liter der Gichtgase wurden 0,0287 Grm. Cyan gefunden; es entfallen daher auf 100 Th. erzeugtes Roheisen 0,143 Th. Cyankalium. Daher kommen aus dem Aetzkali (von der Cyankalium-Bildung) 0,022 Th. Sauerstoff in die Gichtgase.

Kohlenstoff d. Gichtgase = $76,797 - 0,033 = 76,764$ Th. aus der Kohle, 4,166 Th. aus CO_2 , zusammen 80,930 Th.

Die Elementarzusammensetzung der Gichtgase berechnet sich aus deren volumprocentischen Zusammensetzung wie folgt:

Volum-Proc. enthalten	Volumtheile			
	Kohlenstoff.	Sauerstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.
CO_2 8,5	4,25	8,50	—	—
O_2 0,4	—	0,40	—	—
CO 28,1	14,05	14,05	—	—
CH_4 0,8	0,40	—	1,60	—
H_2 7,1	—	—	7,10	—
N_2 55,1	—	—	—	55,1
100,0	18,70	22,95	8,70	55,1

Hieraus berechnet sich die Elementarzusammensetzung der Gichtgase nach Gewichtstheilen in nachstehender Weise:

	Vol.-Proc.	×	Molec.-Gew.	=	Gewichtstheile
Kohlenstoff	18,70	×	24	=	448,8
Sauerstoff	22,95	×	32	=	734,5
Wasserstoff	8,70	×	2	=	17,4
Stickstoff	55,10	×	28	=	1542,8
	105,45				2743,5

Hieraus und aus obiger Zahl für den Kohlenstoffgehalt der Gichtgase berechnet sich die Menge an Elementarbestandtheilen der Gichtgase für 100 Th. Roheisen-Erzeugung:

Kohlenstoff in den Gichtgasen wie oben	80,930 Th.
Sauerstoff „ „ „ $(734,5 \times 80,930) : 448,8 =$	144,125
Wasserstoff „ „ „ $(17,4 \times 80,930) : 448,8 =$	3,316
Stickstoff „ „ „ $(1542,8 \times 80,930) : 448,8 =$	277,980
Summe	506,351 Th.

Hiervon stammen aus der Gichtung:

Kohlenstoff, wie oben	80,930 Th.
Sauerstoff von der KCy-Bildung	0,022
„ „ „ Roheisenbildung	38,170
„ „ „ MnO-Bildung	0,164
„ „ „ CO_2 des Kalksteines	11,111
zusammen	49,456 Th.

Wasserstoff der Kohle. = 0,947 Th.

Stickstoff = $0,487 - 0,033 = 0,454$

Es ergibt sich somit:

Bestandtheile	Aus der Be- schickung	Durch Zer- legung von Wasser	Aus dem Winde	Summe	Nach der Analyse	Differenz
Kohlenstoff . .	80,930	—	—	80,930	80,930	—
Sauerstoff . .	49,467	18,752	82,897	151,116	144,125	—6,991
Wasserstoff . .	0,947	2,369	—	3,316	3,316	—
Stickstoff . .	0,454	—	277,526	277,980	277,980	—
Summe	131,796	21,121	360,423	513,342	506,351	—6,991

In der Differenz beim Sauerstoff summiren sich alle Fehler der einzelnen Bestimmungen.

Somit stellt sich die vollständige Zusammensetzung der für 100 Th. producirten Roheisens entweichenden Gichtgase auf:

Kohlenstoff	80,930 Th.
Sauerstoff	151,116
Wasserstoff	3,316
Stickstoff	277,980
Wasser aus der Gichtung . .	26,925
„ „ dem Winde . .	3,136
	<hr/> 40,061
Hiervon ab zerlegtes Wasser .	21,121
	18,940 Th.
	<hr/> Summe 532,982

oder in näheren Bestandtheilen:

Kohlensäure . .	67,432 Th. mit 18,391 C und 49,091 O
Kohlenoxyd . .	141,860 „ 60,797 C „ 81,063 „
Methan	2,308 „ 1,731 C „ — 0,577 H
Wasserstoff . .	2,739 „ — „ — 2,739 H
Stickstoff . .	207,636 „ — „ — 207,636 N
Luft	91,356 „ — „ 21,012 „ — 70,344 N
Wasser	18,940 „ — „ 16,836 „ 2,104 H —
	<hr/> 532,271

Wärmeberechnung (für 100 metr. Centn. = 10 Tonnen):

1) Durch den Wind eingeführte Wärmemenge.

36 042,3 kg (trockene Luft) \times 0,238 (spec. W.) = 8578,8674 W.-E.

313,6 kg (Wasserdampf) \times 0,481 („ „) = 150,8416 „

Summe 8729,7090 \times 350°.

gleich 3 055 398,2 W.-E.

2) Durch die Gichtmaterialien eingeführte Wärmemenge.

	kg	\times spec. Wärme	=	Wärmecap. Temp.
Erz.	21618	\times 0,160	=	2318,880
Kalkstein . .	2277	\times 0,210	=	478,170
Kohle	9378	\times 0,241	=	2260,098
Wascheisen .	523	\times 0,130	=	67,990

Summe = 5125,138 \times 17° = 87 127,3 W.-E.

3) Durch die chemischen Processe im Hohofen gebildete Wärmemengen.

Diese Zahlen lassen sich allerdings nicht sehr genau ermitteln, da einige Bildungswärmen (wie die der Silicate, des Mn_2O_3 u. dgl.) nicht bekannt sind. Die Bildungswärmen der Silicate sind jedenfalls gering, wir können sie also ohne bedeutenden Fehler vernachlässigen. Die Bildungswärme des Mn_2O_3 nehmen wir im Folgenden als gleich mit der von Fe_2O_3 an.

						W.-E.
14.3 Kilogr.	KCy	brauchen zur Bildung	$(33915 \times 14,3^1)$	$: 65,1 =$		7449,9
1839,1	"	Kohlenstoff	"	"	von CO ₂ $1839,1 \times 8080^2)$	$= 14859928,0$
6079,7	"	"	"	"	" CO $6079,7 \times 2473^3)$	$= 15041098,1$
173,1	"	"	"	"	" CH ₄ $(230,8 \times 22000^4) : 16 =$	$31735,0$
						<u>Summe 29940211,0</u>

4) Durch die chem. Prozesse im Hochofen verbrauchte Wärmemengen.

					W.-E.
Zur Zerlegung von	11.0 Kilogrm.	K_2O :	$(11 \times 140\,000) : 94$	—	16 383,0
"	8777,5	Fe_2O_3 :	$6144,3 \times 1887$	—	1 216 014,1
"	3898,1	FeO :	$3031,8 \times 1258$	—	3 814 004,4
"	385,7	SiO_2 :	$180,0 \times 7830$	—	1 409 400,0
"	4,5	SO_3 :	$(4,5 \times 103\,230) : 32$	—	14 491,7
"	367,8	Mn_2O_4 :	$102,8 \times 4134$	—	424 975,2
"	4,6	CuO :	$0,9 \times 2394$	—	2 154,6
"	2112,1	H_2O :	$236,9 \times 34\,180$	—	8 097 242,0
"	2684,6	CaCO_3 :	$(2684,6 \times 42\,490) : 100$	—	1 140 686,5
"	661,5	$\text{MgCO}_3^4)$:	$(661,5 \times 42\,490) : 84$	—	334 493,2
.. Reduction von Mn_2O_4 zu		MnO :	$(235,7 \times 53\,200) : 232$	—	54 048,4
					Summe 16 521 893,5

5) Wärmeentgang durch Roheisen und Schlacken.

	Kilogramm.	Schmelzw. ⁵⁾		
Roheisen . . .	10523	$\times 310 =$		3262130
Schlacken . . .	5640	$\times 440 =$		2481600
				Summe 5743730

6) Wärmeentgang durch den Gichtstaub.

$$285,0 \text{ (Kilogramm.)} \times 0,175 \text{ (spec. Wärme) ⁶⁾} \times 350 \text{ (Temp.)} = 24456,3.$$

7) Wärmeentgang durch die Gichtgase.

	Kilogramm.		spec. Wärme		Wärmecap.
CO ₂	6 743,4	×	0,216	—	1456,5312
CO	14 186,0	×	0,246	—	3489,7560
CH ₄	230,8	×	0,593	—	136,8644
H ₂	275,9	×	3,490	—	933,4110
N ₂	20 763,6	×	0,244	—	5065,3184
Luft	9 135,6	×	0,238	—	2174,2728
Wasser	1 894,0	×	0,481	—	911,0140
Summe					14 167,1678

$$14167,1678 \times 127 = 1799230,3 \text{ W.-E.}$$

8) Zur Verdampfung des in der Beschickung enthaltenen Wassers verwendete Wärme.

$$3692,5 \times 689,5 = 2545978,8 \text{ W.-E.}$$

	A) Producirte Wärme.	W.-E.	Proc.
Mit dem Winde in den Ofen eingeführte Wärmemenge . .		3055398,2 =	9,23
Durch die Gicht eingeführte Wärmemengen		87127,3 =	0,26
Im Ofen producirte Wärmemengen		29940211,0 =	90,51
		Summe	33082736,5 = 100,00

1) 33915 = Bildungswärme von 65,1 Kilogramm. KCy.

2) 2473 und 8080 sind die bei Bildung von CO, bez. CO_2 aus 1 Kilogramm. Kohlenstoff entwickelten Wärmemengen.3) 22000 ist die Bildungswärme von 16 Kilogramm. CH_4 .4) Die Bildungswärme von $\text{MgO} + \text{CO}_2$ wurde der von $\text{CaO} + \text{CO}_2$ gleich angenommen.

5) Rinmann, Uebersicht d. k. Akad. d. Wiss., Abhandlungen 1865 S. 327.

6) Aus der Zusammensetzung berechnet.

B) Verbrauchte Wärme.

	W.-E.	Proc.
Im Ofen zu chemischen Processen	16 521 893,5 =	49,94
„ „ zum Verdampfen des Wassers der Gichtung . .	2 545 978,8 =	7,69
„ „ „ Schmelzen von Roheisen und Schlacke . .	5 743 730,0 =	17,36
Wärmeverlust durch den Gichtstaub	24 456,3 =	0,07
„ „ die Gichtgase	1 799 230,3 =	5,43
„ „ Leitung und Strahlung	6 447 447,6 =	19,51
Summe	33 082 736,5 =	100,00

O. Thiéblemont in Liverdun (*D. R. P. Nr. 28 223) wendet als Reductions- und Kohlungsmittel keinen festen Kohlenstoff, sondern Wasserstoff und Kohlenwasserstoff bei mehr oder minder hoher Temperatur an¹⁾.

Auch W. Arthur in Cowes, Insel Wight, England (D. R. P. Nr. 28 220) schlägt gasförmiges Brennmaterial zur Reduction und Kohl- lung des Erzes vor (sog. Rennarbeit). Hiernach werden die Erze in natürlichem Zustande oder, im Falle dieselben stark verunreinigt sind, geröstet in Muffeln gebracht und hierin bis zur Kirschrothglühhitze er- hitzt. Sodann wird in bemessenen Mengen unter Druck Wasserstoff oder Wasserstoff und Kohlenoxyd, oder Wasserstoff, Stickstoff und Kohlen- oxyd in die Muffeln eingeführt, so dass das Erz allen Sauerstoff an den Wasserstoff abgeben kann und auch die Verunreinigungen (wie Schwefel, Phosphor und Silicium) in flüchtige Verbindungen übergeführt werden. Nach beendeter Reduction wird die Wasserstoffzuführung abgestellt und werden bestimmte Mengen von gasförmigen Kohlenwasserstoffen behufs Kohl- ung des Eisenschwammes in die Retorten geleitet. Zu diesem Zwecke sind die Muffeln mit Zuleitungs- und Ableitungsröhren versehen. Als Verdünnungsmittel für die Kohlenwasserstoffe wendet man weniger carburirten getrockneten Wasserdampf als Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff an; letzterer besonders soll eine Kohlenstoffaufnahme des Eisen- schwammes aus den Kohlenwasserstoffen befördern. Der Eisenschwamm wird in einer Stickstoff-Atmosphäre erkalten gelassen, oder in einen offenen Herd gebracht.

Nach F. Siemens in Dresden (D. R. P. Nr. 32 309 vom 28. No- vember 1884) wird ein fein pulverisirtes Gemenge von Eisenerz, Kohle und Zuschlägen zur Herstellung von Flusseisen in einem Flammofen mit Wärmespeichern direkt unter Einwirkung einer so hohen Temperatur eingeschmolzen, dass die Reduction des Erzes, die Abscheidung von der Schlacke und die Ansammlung des gebildeten flüssigen, schmiedbaren Eisens nach dem specifischen Gewicht vor sich gehen kann.

Nach dem von J. Shedlock in New-Barnett (*D. R. P. Nr. 32 123) angegebenen Verfahren zur Behandlung von Erzen behufs Gewin- nung der Metalle aus denselben werden die gepulverten Erze (insb.

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 255 S. *29.

Eisenerze) mit Kohle gemischt durch eine Schicht geschmolzenes Metall gepresst ¹⁾).

Nach Ch. J. Eames in New-York (Am. P. Nr. 318 607) soll zur Herstellung von Schmiedeeisen das Eisenerz mit Graphit gemengt in einem mit Graphit gefütterten Flammofen erhitzt werden.

IV. Eisengiesserei.

Blecher ²⁾ empfiehlt einen von Krigar vor etwa 20 Jahren construirten Kupolofen mit viereckigem Querschnitte und nur einer Düse (Fig. 4 u. 5 S. 36). Er bläst mit 500 Millim. Wassersäule und schmilzt damit in der Stunde 1650 Kilogrm. Eisen. Der zum Anwärmen und Füllen des Ofens erforderliche Koks beträgt 100 Kilogrm.; er setzt in jeder Gicht 150 Kilogrm. Eisen und dafür 10 Kilogrm. Koks, also, ohne den Füllkoks zu rechnen, $6\frac{2}{3}$ Proc. Bei einer Schmelzung von 3000 Kilogrm. = 20 Gichten gebraucht er also im ganzen:

zum Füllen	100 Kilogrm.
für 20 Sätze von je 10 Kilogrm.	200 „
	<hr/>
	300 Kilogrm.
man erhält beim Ausziehen des Ofens zurück	40 „
	<hr/>
Gesamtverbrauch	260 Kilogrm.

mithin für 100 Kilogrm. Eisen $8\frac{2}{3}$ Kilogrm. Koks (vgl. S. 38).

Das Anwärmen erfordert $1\frac{1}{2}$ Stunde, der erste Abstich erfolgt 20 Minuten nach dem Beginn des Blasens.

J. Riley ³⁾ bespricht eine neue Form des Kupolofens.

An dem neuen Kupolofen mit Dampfstrahlgebläse von F. A. Herbertz in Köln (*D. R. P. Nr. 29 539) ist der Herd mittels Zahnstange unter dem Schachte auf und ableitbar gemacht, so dass die Flantschen eine nach Erforderniss grössere oder kleinere ringförmige Lufteinströmungsöffnung bilden ⁴⁾.

H. Krigar in Hannover (*D. R. P. Nr. 29 584) saugt dagegen die Gase durch ein auf den Vorherd gesetztes Dampfstrahlgebläse nach unten. Sein neuer Dampfstrahlkupolofen (*D. R. P. Nr. 32 124) besteht wesentlich aus der Gicht *a* (Fig. 6 S. 36), dem Gichtboden *b*, dem cylindrischen Schacht *c*, dem Vorherd *d*, dem Gaszuführungsrohr *e*, in welches ein Dampfstrahlrohr *i* mündet, der Bodenklappe *f*, dem Schlackenabfluss *g*, der Abstichrinne *h* und an beiden Seiten des Ofens angebrachten Luftzuführungsclappen, durch deren Schliessen oder Oeffnen der Luftzutritt regulirt werden kann.

Jüngst hat vergleichende Schmelzversuche im Ibrügger'schen Kupolofen ausgeführt. Die Füllung des Ofens bestand

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 258.

2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. *911.

3) Stahl und Eisen 1885 S. 566.

4) Dingl. polyt. Journ. 255 S. *423.

aus 200 Kilogramm. oberschlesischem Koks; für jede Gicht wurden gesetzt: 25 Kilogramm. niederschlesischer Koks, 300 Kilogramm. Gleiwitzer Giessereiroheisen und zwar 50 Proc. grobkörnig, 50 Proc. mittelkörnig, 20 Kilogramm. Kalk. Die Pressung des Windes entsprach 62 Centimeter

Fig. 4.

Fig. 6.

Fig. 5.



Wassersäule. Der Abbrand des Eisens fiel auf 5 Proc. beim ersten Umschmelzen, auf 2,97 Proc. beim dritten Umschmelzen und stieg beim vierten Umschmelzen wieder auf 3,2 Proc., ein Resultat, welches einerseits die Reinheit des Gleiwitzer Giessereiroheisens, andererseits die schützenden Einflüsse der Ofengase erkennen lässt. Die Analyse ergab nach dem

	1.	4.	6. Umschmelzen
Graphit	2,73	2,54	2,06 Proc.
Amorpher Kohlenstoff	0,60	0,80	1,28
Silicium	2,42	1,38	1,16
Mangan	1,09	0,44	0,36
Schwefel	0,04	0,10	0,20
Phosphor	0,31	0,30	0,28

Die Analysen lassen deutlich erkennen, dass die Umwandlung des Kohlenstoffs von der graphitischen in die gebundene eine sehr allmähliche ist. Die Zunahme an Schwefel ist auf zu geringen Kalkzuschlag zurückzuführen (Gasanalysen fehlen leider).

A. Ledebur¹⁾ bespricht das Kupolofenschmelzen in alter und neuer Zeit²⁾. Die Leistungsfähigkeit der früheren Kupolöfen war sehr gering, der Brennstoffverbrauch sehr hoch. Bei dem unten erwähnten Kupolofen der Antonienhütte setzte man auf 50 Pfund Koks 65 Pfund Roheisen und war recht befriedigt von diesem Ergebnisse; 30 Jahre später, in den 40er Jahren, betrug nach Karsten's Angabe der Koksverbrauch für 100 Pfund umzuschmelzendes Roheisen durchschnittlich 47,6 Pfund ohne die Füllkoks. In den 50er und selbst noch in den 60er Jahren waren Kupolöfen, welche mehr als 30 Pfund Koks für 100 Pfund Roheisen gebrauchten, durchaus keine Seltenheit. Dies erklärt sich daraus, dass in Folge starker Windpressung und enger Düsen die Kohle nur zu Kohlenoxyd verbrannt wurde. Allerdings wurde in Folge dessen das Eisen beim Einschmelzen wenig oder gar nicht geändert. Erst allmählich machte man die Beobachtung, dass grössere Einströmungsquerschnitte und geringere Windpressung günstig für die Ersparung von Brennstoff sei. Dem entsprechend fand Ebelmen (1842) das Verhältniss $\text{CO}_2 : \text{CO}$ noch zu 0,83, während F. Fischer (J. 1879. 71) bei neueren Kupolöfen durchschnittlich 2,5 nachwies. Ebelmen fand einen Brennstoffverbrauch von 18 bis 20 Kilogrm., Fischer von 7 Kilogrm. Koks auf 100 Kilogrm. Eisen. Da Holzkohle leichter Kohlenoxyd bildet, so stellt sich dichter Koks vortheilhafter. — Je reichlichere Kohlensäurebildung in einem Kupolofen stattfindet, mit je weniger Brennstoffaufwand man also das Schmelzen durchzuführen im Stande ist, desto stärker wird

1) Stahl und Eisen 1885 S. 121.

2) Noch im Anfange des 18. Jahrhunderts wurde selten umgeschmolzenes Eisen verwendet, welches in Tiegeln geschmolzen wurde. Reaumur (1722) bemerkte, dass das Eisen voraussichtlich auch in unmittelbarer Berührung mit brennenden Kohlen zum Schmelzen gebracht werden könne. Etwa um dieselbe Zeit fingen Hausirer an, in tragbaren Oefen Eisen zu schmelzen, um Töpfe daraus zu giessen. Der erste feststehende Schachtofen scheint 1790 in England von Wilkinson ausgeführt worden zu sein. Die Höhe dieser Oefen betrug 1,5 bis 2,5 Meter, ihr Grundriss war kreisförmig oder häufig länglich und durch zwei oder drei Düsen wurde der Wind zugeführt. Häufig gab man dem Ofenschachte Trichterform, d. h. liess denselben nach oben sich erweitern, so dass eine sehr weite Gicht entstand. Um die Gicht vor vermeintlichen Wärmeverlusten und die Arbeiter vor der strahlenden Hitze der Gichtflamme zu schützen, überdeckte man die Gicht vermuthlich mit einer gemauerten Kuppel „cupola“, in deren Scheitel die Austrittsöffnung für die Gase angebracht war, und benannte alsdann hiernach den ganzen Ofen. In Oberschlesien wurde der Kupolofenbetrieb in den letzten Jahren des vorigen Jahrhunderts eingeführt. Vermuthlich war es Gleiwitz, welches mit der Einführung des Kokshochofenbetriebes auch die neuen Oefen zum Umschmelzen des Roheisens zuerst in Anwendung brachte; in Rheinland-Westfalen ging die Antonienhütte den übrigen Werken voran. Bereits 1804 war dort ein Kupolofen, welcher mit Holzkohlen geheizt wurde, mit befriedigendem Erfolge in Benutzung. In den zwanziger Jahren waren die Kupolöfen ganz allgemein verbreitet.

die Oxydationswirkung des Ofens auf das schmelzende und niedersickernde Roheisen ausfallen, desto mehr wird die Beschaffenheit desselben verändert werden. Schmilzt man, wie gewöhnlich, graues Roheisen, so verliert dasselbe einen Theil seines Siliciumgehaltes und wird bei jedem Umschmelzen härter, weisser. Die Anwendung dieser Kupolöfen mit äusserst geringem Brennstoffverbrauche und stark oxydirender Gasatmosphäre ist daher überhaupt erst möglich geworden, seitdem man gelernt hat, Roheisensorten im Hochofen darzustellen, welche einen Ueberschuss des beim Umschmelzen theilweise austretenden Siliciums enthalten. Liegt die Aufgabe vor, die Zusammensetzung des zum Umschmelzen bestimmten Roheisens möglichst unverändert zu erhalten, wie z. B. in vielen Bessemerhütten, so wählt man auch jetzt noch einen höheren Brennstoffsatz und erzeugt dadurch eine an Kohlenoxyd reichere Gasatmosphäre. — Wesentlich ist ferner der Einfluss der Schlacke, welche ihrerseits wiederum abhängig ist von dem Aschengehalte des Brennstoffes, der Zusammensetzung der Asche und der Menge und Zusammensetzung des Zuschlagkalksteines. Auch die Menge des dem Roheisen anhaftenden Sandes sowie die Menge und Zusammensetzung der aus dem Roheisen durch Oxydation ausscheidenden Stoffe kommt hierbei in Betracht. Die Koks, welche fast regelmässig den Brennstoff des Kupolofenbetriebes bilden, pflegen 8 bis 12 Proc. Asche zu enthalten. Gewöhnlich liefern sie, zumal wenn denselben noch Kieselsäure aus dem am Roheisen haftenden Sande zugeführt wird, eine ziemlich dickflüssige Schlacke, welche an den Ofenwänden sich ansetzt und schwer aus dem Ofen zu entfernen ist. Schon im Anfange dieses Jahrhunderts pflegte man deshalb den Gichten etwas Kalkstein zuzusetzen. Die Schlacke wird dadurch leichtflüssiger, bildet über dem Roheisen eine schützende Decke und lässt sich ohne Schwierigkeit durch Abstechen aus dem Ofen entfernen. Der Kalk hat aber noch die Aufgabe, den Schwefel aus den Koks, welcher nicht als Schwefelsäure entweicht (vgl. J. 1879. 72) aufzunehmen, damit er nicht das Eisen verdirbt. Dies bestätigen die Schlackenuntersuchungen von F. Fischer (J. 1879. 73) und folgende drei Analysen von Ledebur:

	I	II	III
Kieselsäure	60,05	46,70	37,05
Thonerde	18,00	9,30	11,08
Eisenoxydul	4,61	7,36	1,59
Manganoxydul	8,29	2,79	14,09
Kalk	6,29	31,44	29,64
Magnesia	0,25	0,15	0,79
Kali	—	0,72	—
Schwefel	0,33	0,40	1,58
Calcium	0,41	0,50	1,98

I Kupolofenschlacke früherer Zeit. II Schlacke eines versuchsweise mit Zusatz von Steinkohle und viel Kalk betriebenen Krigar'schen Ofens. III Schlacke von weissem Roheisen für den basischen Bessemerprocess.

Bei einer an Kalk und Mangan reichen Schlacke kann auch das Eisen Schwefel abgeben; das Eisen III enthielt z. B. vor dem Schmelzen

0,42, nach dem Schmelzen nur noch 0,09 Proc. Schwefel. Der Kalkzuschlag sollte so bemessen werden, dass die gebildete Schlacke 20 bis 30 Proc. Kalk enthält. — Der Eisengehalt der Kupolofenschlacke stammt theils aus der Asche, theils aus dem Roheisen; letzteres wird um so stärker oxydirt, je weniger Kohlenoxyd gebildet wird; je besser also der Brennstoff ausgenutzt wird, wie dies z. B. die Schlacken der Hannoverschen Kupolöfen zeigen. Je höher aber der Mangangehalt des eingesetzten Roheisens ist, desto stärker wird dieser selbst durch die Oxydationswirkung betroffen, desto mehr werden nicht allein das Eisen, sondern sogar das Silicium vor der Oxydation geschützt. Ein an Mangan reiches Roheisen wird deshalb stets eine an Eisen ärmere Schlacke liefern als ein wenig Mangan enthaltendes Eisen; dieser Umstand erklärt neben höherem Brennstoffverbrauch den niedrigen Eisengehalt der beiden an Mangan reicheren Schlacken Nr. I und III. Bei dem Schmelzen in Ofen Nr. III enthielt das Roheisen vor dem Schmelzen 2,48 Proc. Mangan, nach dem Schmelzen nur 1,32 Proc. Dass eine Schlacke, welche 15 oder mehr Proc. Eisenoxydul enthält, bei längerer Berührung mit dem geschmolzenen Eisen selbst noch oxydirend auf dasselbe einwirken, insbesondere auch den Siliciumgehalt des grauen, für die Giesserei bestimmten Roheisen abmindern könne, unterliegt wohl keinem Zweifel. Auch in dieser Beziehung wirkt ein reichlicher Kalksteinzuschlag günstig, indem er den Eisenoxydulgehalt der Schlacke verdünnt und somit die Einwirkung desselben auf den Siliciumgehalt des Roheisens abschwächt.

Wenn man die Beschaffenheit des in einem Kupolofen geschmolzenen Eisens von verschiedenen Abstichen mit einander vergleicht, so wird man, besonders wenn graues Roheisen für die Giesserei geschmolzen wurde, nicht selten deutliche Abweichungen wahrnehmen können. Insbesondere häufig zeigt sich, dass das Eisen des ersten Abstiches härter, zum Weisswerden geneigter ist als das später erfolgende. — Die Unterschiede in dem Verhalten des zuerst und des später abgestochenen Eisens werden geringer ausfallen, wenn man, wie es in den meisten für Darstellung gewöhnlicher Handelsgussware betriebenen Giessereien üblich ist, einen Roheiseneinsatz wählt, dessen Silicium- und Kohlenstoffgehalt grösser ist, als es zur Erzielung der höchsten Festigkeit wünschenswerth sein würde. Man kann alsdann mit geringerem Brennstoffaufwande, also in stärker oxydirender Atmosphäre, schmelzen und erhält immer noch ein leicht bearbeitbares graues Gusseisen, welches auch in dünneren Querschnitten mit Graphitausscheidung erstarrt. Ist zu Anfang des Schmelzens die Oxydationswirkung sehr stark, so wird das Silicium besonders verbrennen und das zuerst folgende Eisen in Folge des geringeren Siliciumgehaltes weniger zur Graphitausscheidung neigen als das spätere. Dass das erste Eisen zuweilen reicher an Kohlenstoff ist, erklärt sich aus dem zum Anblasen des Ofens erforderlichen reichen Aufwande von Füllkoks, durch welche das schmelzende Eisen hindurchsickert. Die ausgedehnte Berührung mit den Koks befördert die Aufnahme von Kohlenstoff; später verringert sich das Verhältniss zwischen Brennstoff und Eisen, die Kohlenstoffanreicherung

im Eisen hört auf. — Immerhin bleiben für den Kupolofen noch manche Fragen zu erledigen, wie L e d e b u r bemerkt. Häufigere Untersuchungen der chemischen Veränderungen, welche das Eisen im Kupolofen erfährt, der Schlacken und der entweichenden Gichtgase (J. 1880. 231) würden nicht allein wissenschaftlichen Werth besitzen, sondern auch dem Praktiker manchen nützlichen Fingerzeig zu geben im Stande sein.

L e d e b u r¹⁾ berichtet ferner über das Verhalten des Mangans beim Tiegelschmelzen. In der Gussstahlfabrik zu Döhlen wurden verschiedene Einsätze mit und ohne Mangan verschmolzen. Die verwendeten Rohstoffe hatten folgende Zusammensetzung:

	C	Si	Mn
Rohstahl von Schmalkalden	1,08	0,15	0,35
Rohstahl aus den Alpen	0,66	0,00	0,09
Manganeisen	6,61	0,69	72,76

Hieraus und aus den gegenseitigen Gewichtsverhältnissen dieser Materialien in den Einsätzen wurde die Zusammensetzung der letzteren berechnet, während die Zusammensetzung der geschmolzenen Erzeugnisse durch unmittelbare Untersuchung gefunden wurde. Es ergab sich hierbei folgendes:

	C	Si	Mn
I) Einsatz aus 25 Th. Alpiner und 5 Th. Schmalkaldener Rohstahl	0,73	0,02	0,13
Schmelzerzeugniss	0,75	0,08	0,18
II) Einsatz aus 24 Th. Alpiner, 4 Th. Schmalkaldener Rohstahl nebst 1 Th. Manganeisen	0,92	0,04	2,63
Schmelzerzeugniss	2,81	0,37	1,32
III) Einsatz aus 20 Th. Schmalkaldener und 10 Th. Alpiner Rohstahl	0,94	0,10	0,26
Schmelzerzeugniss	0,74	0,10	0,26
IV) Einsatz aus 19 Th. Schmalkaldener, 9 Th. Alpiner Rohstahl nebst 1 Th. Manganeisen	1,14	0,12	2,76
Schmelzerzeugniss	2,86	0,47	1,53

Während also bei den beiden an Mangan armen Einsätzen I und III keine oder eine nur sehr unwesentliche Anreicherung des Kohlenstoff- und Siliciumgehaltes eintritt, zeigt sich beim Schmelzen der zwei an Mangan reichen Einsätze II und IV übereinstimmend eine Zunahme des Kohlenstoffgehaltes von etwa 1,8 Proc. und des Siliciumgehaltes von 0,3 Proc. Die Zunahme ist so bedeutend, dass thatsächlich Roheisen entstand; ein Versuch, die Könige zu schmieden, misslang. Mangan befördert somit die Aufnahme von Kohlenstoff und Silicium durch den Stahl. Gibt man aber einen Braunsteinzusatz zu dem gewöhnlichen Einsätze, so kann Silicium nicht eher reducirt und vom Stahle aufgenommen werden, bis der grösste Theil des Mangans aus dem zugesetzten Braunstein reducirt worden ist; hierin unterscheidet sich die Wirkung eines Braunsteinzusatzes sehr wesentlich von derjenigen eines Zusatzes an metallischem

1) Stahl und Eisen 1885 S. 370.

Mangan. Bei Braunsteinzusatz erfolgt ein Mangan haltiger, aber Silicium armer Stahl; bei Manganzusatz ein zwar ebenfalls Mangan haltiger, aber zugleich auch an Silicium und Kohlenstoff reicherer Stahl als im ersteren Falle. In den meisten Fällen dürfte also ein Braunsteinzuschlag vor dem Manganzusatz den Vorzug verdienen.

A. Brand¹⁾ gibt beachtenswerthe Beiträge zur Kenntniss der Vorgänge bei Stahlschmelzprocessen in sauren und basischen Tiegeln. Das zu den Versuchen verwendete Puddel-eisen und Spiegeleisen enthielt:

	Puddeleisen	Spiegeleisen
Silicium	0,079 Proc.	0,888 Proc.
Kupfer	0,090	0,141
Mangan	0,140	12,07
Nickel und Kobalt. . .	0,043	0,169
Schwefel	0,030	0,012
Phosphor	0,231	0,076
Kohlenstoff	0,020	4,25

Die Schmelzungen in 30 Kilogramm. Eisen fassenden Koks-Thon-tiegeln wurden in einem Koksofen ausgeführt; die Tiegeldeckel hatten eine verschliessbare Oeffnung zur Probenahme. Der Einsatz betrug 95 Th. Puddeleisen und 5 Th. Spiegeleisen. Die erste Probe wurde nach vollendetem Einschmelzen, die weiteren drei in Zwischenräumen von je $\frac{3}{4}$ Stunden genommen. Der Stahl der ersten und zweiten Probe zeigte Neigung zum Steigen, der Stahl der beiden folgenden verhielt sich ruhig. Die Schlackenproben bildeten ein gleichartiges, dunkles, braungrün durchscheinendes und sehr sprödes Glas von 3,11 spec. Gew. Die Schlacken waren in Säuren unlöslich und mussten mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen werden. Die Zusammensetzung der Schlackenprobe ergab:

Kieselsäure	44,36
Thonerde	18,05
Manganoxydul	17,43
Kalk	7,74
Eisenoxydul	4,41
Eisenoxyd	3,66
Kali	3,46
Natron	0,65
Durch H ₂ S fällbar	Spur
	<hr/> 99,76

Da sich im Verlaufe der Arbeit zeigte, dass nach dem Einschmelzen keine Reactionen im Tiegel mehr stattgefunden hatten, welche eine wesentliche Aenderung der Schlacke hätten bewirken können, so nahm Brand Abstand, weitere Schlackenproben zu analysiren. Die aus 8 Th. Thon und 2 Th. Koks zusammengesetzte Tiegelmasse hatte geglüht folgende Zusammensetzung:

1) Stahl und Eisen 1885 S. 105.

Phosphorsäure	Spur
Kieselsäure	42,78
Thonerde	34,71
Eisenoxydul	0,42
Eisenoxyd	0,82
Kalk	1,23
Alkalien	0,37
Schwefel	0,49
Kohlenstoff	18,60
Durch H ₂ S fällbar	Spur
	<hr/> 99,42

Wenn man nun Tiegelmasse und Schlacke als Siliciate auffasst, dergestalt, dass die Thonerde die Rolle einer Basis spielt, und das Sauerstoffverhältniss zwischen Basis und Säure berechnet, so findet man für die Tiegelmasse 20,3:26,0 und für die Schlacke 8,4:10,8 oder 20,3:26,7. Hiernach würden beide den Sesquisilicaten nahe stehen und eine fast übereinstimmende Basicität haben. Wenn aber bei der Schlacke Al_2O_3 als Säure aufgefasst und zunächst nach der Formel $\text{R}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, nach welcher die in der Natur vorkommenden Aluminate zusammengesetzt sind, gesättigt gedacht wird, so bleibt ein Silicat übrig, in welchem sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 2,2:7,2 verhält, welches also saurer als ein Trisilicat ist. Auf diese Weise würde das Verhalten dieser Schlacke erklärt sein, welche trotz des hohen Mangangehaltes, der sonst auf leichten Fluss hinwirkt, bei etwa 1500° zäh bleibt, Fäden zieht und ein sehr durchscheinendes äusserst sprödes Glas bildet. — Die vier während der Schmelzung genommenen Stahlproben I bis IV hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV	Einsatz
Silicium	0,096	0,123	0,249	0,297	0,119
Kupfer	0,092	—	—	0,094	0,092
Mangan	0,36	—	—	0,38	0,74
Nickel und Kobalt	0,045	—	—	0,047	0,049
Schwefel	0,036	0,040	0,046	0,051	0,029
Phosphor	0,223	0,224	0,224	0,224	0,223
Kohlenstoff	0,38	0,44	0,50	0,53	0,23
	<hr/> 1,232			<hr/> 1,623	<hr/> 1,482

Daraus ergibt sich, dass der Kupfer-, Nickel- und Kobalt- sowie der Phosphorgehalt gar keine, der Silicium-, Mangan-, Schwefel- und Kohlenstoffgehalt während des Einschmelzens und später, während der Stahl flüssig im Tiegel stand, mehr oder weniger bedeutende Veränderungen erlitten hat. — Die Masse des zu einem neuen Versuche verwendeten Graphittiegels enthielt 24,63 Proc. Kieselsäure, 27,89 Proc. Thonerde, 40,43 Proc. Kohlenstoff und 0,27 Proc. Schwefel. Der verwendete Einsatz enthielt verglichen mit den nach 1 und 1½ Stunden genommenen Stahlproben:

	Einsatz	Stahl	
Silicium	0,119	0,211	0,296 Proc.
Schwefel	0,029	0,035	0,039
Kohlenstoff	0,23	0,84	0,95

Die Masse des nun verwendeten Thontiegels enthält 53.72 Proc. Kieselsäure, 40.57 Proc. Thonerde und 0.23 Proc. Schwefel. Der Einsatz betrug 92 Proc. Schmiedeeisen und 8 Proc. Spiegeleisen. Der Spiegeleisenzusatz wurde deshalb erhöht, um das Produkt, weil keine Kohlenstoffaufnahme zu erwarten war, nicht allzu schwer schmelzbar zu machen. Trotzdem dauerte das Einschmelzen bei scharfer Hitze fast 2 Stunde länger als bei dem Graphittiegel. Die erste Probe wurde eine Stunde nach dem Einschmelzen, die zweite nach einer weiteren Stunde genommen. Der Stahl der ersten Probe zeigte eine starke, der der zweiten Probe eine geringere Neigung zum Steigen. Die Analysen ergaben:

	Einsatz	Stahl	
Silicium . . .	0,143	0,130	0,175 Proc.
Schwefel . . .	0,028	0,037	0,041
Kohlenstoff . .	0,36	0,33	0,25

Die Produkte dieser drei Schmelzungen zeigten im Bruche ein mittleres Korn, verhielten sich aber beim Probiren recht ungünstig, was bei dem hohen Phosphor-, Schwefel- und Siliciumgehalte nicht weiter auffallen kann. Besonders die Endglieder, wo diese Verunreinigungen in grösster Menge vertreten sind und ausserdem der Kohlenstoffgehalt zugenommen hat, liessen sich zu Blech ausgewalzt und ausgeglüht bei weitem nicht rechtwinklig biegen; sie nahmen leicht Härtung an, blieben aber auch nach dem Anlassen spröde und brüchig, welche Eigenschaft die Probe II aus dem Graphittiegel mit 0,95 Proc. Kohlenstoff sogar in ungehärtetem Zustande in hervorragendem Maasse zeigte. In der Rothglut traten die durch Schwefel veranlassten Erscheinungen des Rothbruches auf.

Aus der Vergleichung dieser drei Schmelzungen im Koks-Thontiegel, Graphittiegel und Thontiegel lassen sich einige allgemeine Schlüsse ziehen: Qualitätsstahl — und solcher kann wenigstens heutzutage, wo der Bessemer-, der Thomas- und der Martinprocess Stahl in Masse leicht und billig zu erzeugen gestatten, nur noch mit Vortheil in Tiegeln geschmolzen werden — ist besonders empfindlich gegen Schwefel, dann gegen Phosphor und Silicium. Kupfer sowie Nickel und Kobalt sind ohne Bedeutung und können in den Mengen, wo dieselben schaden würden, leicht vermieden werden. Dasselbe gilt vom Mangan, welches im Uebermaasse brüchig macht, aber in geringer Menge bis etwa 1.5 Proc., abgesehen von der reinigenden Wirkung, die es beim Schmelzen ausübt, die schädlichen Einflüsse von Schwefel, Silicium und Phosphor theilweise ausgleicht. Die Gefahr der Phosphoraufnahme ist nicht gross, weil Phosphorverbindungen, aus denen der Phosphor in den Stahl eintreten könnte, in den zur Tiegelfabrikation verwendeten Materialien selten sind. Dagegen können Schwefel und Silicium, welche, wenn selbst daran sehr arme Rohmaterialien gebraucht werden, in solchen Mengen aus der Tiegelfwandung in den Stahl eintreten, dass das Produkt wesentlich verschlechtert wird. Silicium und Phosphor können zwar den Kohlenstoff in gewisser Weise vertreten, indem sie dem Stahle Härte verleihen; sie verhalten sich

auch in anderer Beziehung ähnlich dem Kohlenstoffe, z. B. dass sie den Schmelzpunkt erniedrigen; aber die edelste Eigenschaft des Stahles, die Elasticität, kann ihm nur der Kohlenstoff geben und schon deshalb muss die Gegenwart jener neben diesem möglichst beschränkt werden. Der Schwefel macht nach Eggertz schon bei 0,02 Proc. Gehalt Stabeisen rothbrüchig. Es ist daher darauf zu sehen, dass die Tiegelmasse möglichst wenig Schwefel enthält. Es ist ferner wesentlich, der Thonmasse nur soviel Kohle zuzusetzen, als zur nothwendigen Porosität unbedingt erforderlich ist, um die Aufnahme von Kohlenstoff und Silicium zu vermindern. — Zur Herstellung eines basischen Tiegels wurde Magnesia mit 8 Proc. Thon und der erforderlichen Menge Theer versetzt, dann wurde der Tiegel 5 Tage mit oxydirender Flamme geglüht. Die Tiegelmasse enthielt nun 4,8 Proc. Kieselsäure, 2,49 Proc. Thonerde, 92,62 Proc. Magnesia und 0,099 Proc. Schwefel. Dieser Tiegel wurde in einen Graphittiegel eingesetzt, mit 95 Proc. Puddeleisen und 5 Proc. Spiegel-eisen, ferner mit Eisenoxyd als Oxydationsmittel und Kalk zur Schlackenbildung beschickt. Die viel eingesprengte Eisenkörnchen enthaltende zähe Schlacke hatte folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	3,72
Phosphorsäure	0,891
Thonerde	Spur
Manganoxydul	6,40
Eisenoxydul	34,10
Eisenoxyd	1,51
Kalk	25,79
Magnesia	27,43
	<hr/>
	99,841

Die während des Processes durch Oxydation aus dem Eisen entfernten Stoffe: Silicium, Mangan, Phosphor, finden sich als Kieselsäure, Manganoxydul und Phosphorsäure in der Schlacke wieder. Der Gehalt an Kieselsäure ist allerdings wesentlich grösser als die dem Eiseneinsatz entsprechende Menge. Es ist aber nicht zu verwundern, dass die fast nur aus Basen bestehende Schlacke einen Theil der Kieselsäure aus der Tiegelwandung an sich gezogen hat. Aus dem Verhältnisse zwischen Kalk und Eisenoxyd ergibt sich, dass ein Theil des zugesetzten Eisenoxydes nicht nur zu Oxydul, sondern zu metallischem Eisen reducirt ist. Das durch die Schlackenmasse fein vertheilte Eisen rührt also wohl von dieser Reduction her und nicht von einer mechanischen Mischung des geschmolzenen Eisens mit derselben. Ein Schwefelgehalt war in der Schlacke nicht nachzuweisen. Die bei dieser Schmelzung gewonnenen Eisenkönige zeigten sich schon im Feilen ausserordentlich weich und geschmeidig. Das daraus gewalzte 1,75 Millim. starke Blech liess sich in der Kälte nach allen Richtungen doppelt und dreifach zusammenbiegen und platt auf einander schlagen, ohne zu reissen. In der Rothglut dagegen war das Eisen wegen seines hohen Schwefelgehaltes entschieden rothbrüchig. Die Analyse ergab in den 3 Proben folgende Verunreini-

gungen des Eisens, denen zur Vergleichung der berechnete Durchschnittsgehalt des Einsatzes wieder vorgesetzt ist:

	Einsatz	Stahl I	Stahl II	Stahl III
Silicium	0,119	—	—	—
Kupfer	0,092	—	—	0,097
Mangan	0,74	Spur	Spur	—
Nickel und Kobalt	0,049	—	0,050	—
Schwefel	0,029	0,063	0,065	0,077
Phosphor	0,223	0,090	0,050	0,043
Kohlenstoff	0,23	Spur	Spur	0,018
	<hr/> 1,482			

Aus der Vergleichung dieser 3 Proben mit dem berechneten Durchschnitte des eingesetzten Eisens ergibt sich zunächst, dass während der langen Dauer des Einschmelzens die Reaction im Wesentlichen bereits beendigt ist und nur der Phosphor noch eine weitere Abnahme erfährt, welche in der Probe III bis zu etwa 80 Proc. der ursprünglichen Menge geht, während die gesammte Menge der fremden Bestandtheile sich in Probe II um etwa 82 Proc. vermindert hat. Auch hier tritt wie bei allen Frischprocessen zu Tage, wie schwer der Phosphor sich aus seiner Verbindung mit Eisen herausoxydiren lässt. Ueberhaupt stimmen die Reactionen, wie sich auch nicht anders erwarten liess, im Wesentlichen mit den bei anderen Frischprocessen beobachteten überein und zeigen nur in einigen Punkten Eigenthümlichkeiten. Wie beim Bessemer- und Puddelverfahren ist auch hier Eisenoxyd der Sauerstoffträger für die zu oxydiren- den Beimengungen des Eisens, nur dass es beim ersten innerhalb der geschmolzenen Masse durch den eingeblasenen Sauerstoff erzeugt wird, beim zweiten zwar auch äusserlich wirkt, dieser Wirkung aber bei der fortschreitenden Entkohlung durch das Starrwerden des Productes ein Ziel gesetzt wird. Kupfer sowie Nickel und Kobalt sind noch in ihren ursprünglichen Mengen vorhanden. Silicium als leicht oxydirbarer Körper ist bis auf die letzte Spur verschwunden. Der Kohlenstoff in Probe I und II ist bis auf unbestimmbare Spuren verbrannt; um so eigenthümlicher ist, dass Probe III, welche am längsten im Ofen war und $1\frac{1}{2}$ Stunden dünn gestanden hat, eine wenn auch an und für sich kleine, so doch bestimmbare Menge enthält. Am nächsten liegt die Vermuthung, es sei gegen Ende des Processes auf irgend eine Weise etwas Kohle in den Tiegel gekommen, die eine neue Kohlung veranlasst habe. Der Gehalt an Schwefel hat in allen Proben bedeutend, aber doch ziemlich übereinstimmend zugenommen, weil durch den bei der Herstellung des Tiegels angewendeten Theer 0,099 Schwefel in die Tiegelmasse hineingekommen ist, was zu vermeiden sein wird, wenn statt des Theeres Syrup oder andere schwefelfreie flüssige oder feste Kohlenwasserstoffe als Bindemittel angewendet werden. Beim basischen Prozesse finden sich in dieser Beziehung ganz ähnliche Verhältnisse. Die Birnen werden mit Dolomitziegeln ausgemauert, in denen Theer das Bindemittel abgibt. Ohne Zweifel findet auch dort eine Schwefelaufnahme, besonders bei den ersten Hitzen in einer frisch zugestellten Birne statt; dabei ist aber die Zunahme

des Schwefelgehaltes im Produkte — abgesehen davon, dass sie zum Theile wieder beseitigt werden kann — wegen des grossen Einsatzes und der im Verhältnisse dazu geringen Berührungsfläche sehr klein und wohl kaum zu merken. In den zu dieser Schmelzung verwendeten Magnesiatiegeln ist die Berührungsfläche der eingeschmolzenen 1000 Grm. Material mindestens 20mal so gross, wodurch die bedeutende Schwefelaufnahme erklärlich wird. Ob nun etwas Schwefel während des Processes oxydirt worden ist, wird nicht zu entscheiden sein; doch ist es sehr unwahrscheinlich, da Schwefligsäure in dieser hohen Temperatur wohl dissociirt und deshalb sich gar nicht bilden kann. Dass in die Schlacke kein Schwefel als Schwefelmetall eingegangen ist, konnte durch die Analyse mit aller Schärfe festgestellt werden.

Wenn man darauf ausgeht, chemisch reines Eisen durch Schmelzung herzustellen, wird man sich nur eines basischen Tiegels und zwar aus Magnesia oder vielleicht auch aus Kalk bedienen können. In einem sauren Tiegel ist allenfalls durch Zusatz von Eisenoxyd auch ein Frischprocess einzuleiten; doch wird derselbe bald aufhören, weil in der Hitze die freien Basen begierig Kieselsäure aus der Tiegelwandung aufnehmen und eine saure Schlacke bilden, welche nicht mehr in der gewünschten Richtung einwirken kann. Für den Fall, dass viel Eisenoxyd zugesetzt ist, wird die ganze Tiegelwandung zerstört, wie häufig in der Praxis zu beobachten ist, wenn sehr rostiges Eisen eingesetzt war. In solchem Falle pflegt man durch einen Thonzusatz den Tiegel zu schützen. Da sich bei vorliegender Schmelzung und in anderen Processen herausgestellt hat, dass Kupfer sowie Nickel und Kobalt, mit ihrer geringen Verwandtschaft zum Sauerstoffe, nicht durch Oxydation aus dem Eisen zu entfernen sind, so wird man ein Material wählen oder selbst herstellen, welches von diesen Stoffen ganz frei ist und auch von Phosphor und Schwefel nur mässige Mengen enthält. Der Schwefel kann dann nach dem Principe der Schwefelabscheidung bei Frischprocessen überhaupt entfernt werden, wenn man dem Eisen, so lange es hochgekohlt und leichtschmelzig ist, viel Mangan zusetzt und es im Tiegel langsam erstarren lässt. Weil die Verwandtschaft des Schwefels zum Mangan noch wesentlich grösser ist als zum Eisen, ja selbst zum Kalk, so bildet sich Schwefelmangan und dieses steigt vermöge seines gegen Eisen äusserst niedrigen specifischen Gewichtes von nur 3,9 bis 4,1, wenn die geschmolzene Masse ruhig ist, zur Oberfläche, um sich mit der Schlacke zu vereinigen, oder einen Stein zu bilden. Das Eisen enthält dann nur noch Phosphor, Silicium, Mangan und Kohlenstoff und diese Sorten können sämmtlich, wie gezeigt, durch Oxydation mit Eisenoxyd im basischen Tiegel beseitigt werden (J. 1884. 131).

Nach F. C. G. Müller¹⁾ ist das Tiegelschmelzen zur Herstellung von Edelsthal unentbehrlich. Der bei den auf einem österreichischen Tiegelstahlwerke ausgeführten Versuchen zur Herstellung der

1) Stahl und Eisen 1885 S. 179; Genie civ. 7 S. 339.

Tiegel verwendete Graphit bestand aus etwa 75 Proc. Kohlenstoff, 13. Proc. Kieselsäure, 8 Proc. Thonerde, 1,8 Proc. Eisenoxyd, 0,2 Proc. Kalk und 2 Proc. Wasser, der benutzte Thon aus 50,1 Proc. Kieselsäure, 33,6 Proc. Thonerde, 2,8 Proc. Eisenoxyd, 3,2 Proc. Kali, 0,5 Proc. Magnesia und 10,1 Proc. Wasser. Die Tiegel wurden mit einem Einsatze von 20 bis 30 Kilogramm im laufenden Betriebe mit den anderen Tiegeln zusammen in den Siemensofen gesetzt und bei hartem Stahl 5 Stunden, bei weichem 6 Stunden erhitzt. In einem Tiegel aus 3 Th. Graphit und 3,25 Th. Thon wurde steirisches weiches Roheisen (I), 1mal (II), 2mal (III) und 3mal umgeschmolzen (IV) und enthielt:

	I	II	III	IV
Kohlenstoff	3,593	3,709	3,773	3,636
Mangan	2,038	1,910	1,856	1,864
Silicium	0,075	0,578	0,765	1,069

Gefrischter Rohstahl (I), 1mal (II) und 2mal (III) geschmolzen:

	I	II	III
Kohlenstoff	0,939	1,193	1,268
Mangan	0,240	—	0,224
Silicium	0,021	0,358	0,628
Phosphor	0,012	—	—
Schwefel	0,000	0,000	—

Gefrischtes Schmiedeeisen (I), 1mal (II) und 2mal (III) geschmolzen:

	I	II	III
Kohlenstoff	0,048	0,251	0,350
Mangan	0,083	—	—
Silicium	0,021	0,081	0,257
Phosphor	0,041	—	—

Während der Block des einmal geschmolzenen Eisens noch voller Blasen war, erstarrte das zweimal geschmolzene vollkommen dicht.

Bei den beiden folgenden Versuchen in Tiegeln aus 5 Th. Graphit und 1 Th. Thon zeigte sich nach jeder Schmelzung der Tiegel oberhalb des Stahles durchlöchert, so dass also Feuergase zum Inhalte gelangen konnten. Später wurden zwei neue Versuche ausgeführt mit Tiegeln, welche nur in ihrem unteren Theile aus 5 Th. Graphit und 1 Th. Thon, oben aber die gewöhnliche Mischung 1 : 1 enthielten. Diese blieben heil. — Gefrischter Rohstahl (I), 1mal (II) und 2mal (III) im Graphittiegel geschmolzen. Die Tiegel brannten oben durch:

	I	II	III
Kohlenstoff	0,915	1,130	1,450
Mangan	0,214	—	0,192
Silicium	0,031	0,313	0,622

Gefrischtes Schmiedeeisen (I), 1mal (II) und 2mal (III) im Graphittiegel geschmolzen. Die erste Schmelze war porös, die zweite dicht. Die Tiegel brannten oben durch:

	I	II	III
Kohlenstoff	0,048	0,720	0,675
Mangan	0,114	—	0,091
Silicium	Spur	0,290	0,624

Gefrischter Rohstahl (I), 1mal (II) und 2mal (III) in Graphittiegeln geschmolzen. Die Tiegel blieben heil. Man hatte jedesmal 1 Proc. Braunstein in den Tiegel gethan:

	I	II	III
Kohlenstoff . . .	0,910	1,308	1,623
Mangan	0,140	0,565	0,738
Silicium	0,049	0,203	0,350

Gefrischtes Schmiedeeisen (I), 1mal (II) und 2mal (III) im Graphittiegel geschmolzen. Der Tiegel blieb heil. Die Schmelze II erstarrte porös, III dicht:

	I	II	III
Kohlenstoff . . .	0,040	0,671	1,336
Silicium	0,023	0,302	0,658

Gefrischter Rohstahl (I), 1mal (II) und 2mal (III) im neuen englischen Graphit-Thontiegel geschmolzen:

	I	II	III
Kohlenstoff . . .	1,125	1,148	1,106
Mangan	0,179	—	0,141
Silicium	0,023	0,350	0,609

Gefrischtes Schmiedeeisen (I), im einmal gebrauchten englischen Tiegel geschmolzen (II) und in dem nämlichen Tiegel nochmals geschmolzen (III). Beide Schmelzen erstarren porös:

	I	II	III
Kohlenstoff . . .	0,090	0,324	0,390
Mangan	0,093	—	0,101
Silicium	0,019	0,202	0,393

In Graphit-Thontiegeln der gebräuchlichen Gattung, sowie in Tiegeln, welche beliebig reicher an Graphit sind, wird somit harter und weicher Rohstahl nahezu 0,3 Proc. Silicium aufnehmen. In Tiegeln erster Gattung erfährt harter wie weicher Stahl eine Anreicherung von 0,2 Proc. Kohlenstoff. In Graphittiegeln zweiter Art wird bei Werkzeugstahlhitze 0,45 Proc., bei Sensenstahlhitze 0,6 Proc. Kohlenstoff hinzukommen. Das Mangan verhält sich ganz indifferent. Aus zugesetztem Braunsteine wird vom Stahle im Tiegel Mangan reducirt und zwar unter gleichzeitiger Verminderung des Siliciumgehaltes. Wenn Feuergase zu dem flüssigen Stahle im Tiegel treten, wird nur der Kohlenstoff angegriffen, nicht auch das Silicium und Mangan. — Die im Graphit enthaltene Kieselsäure scheint besonders leicht reducirbar zu sein. Schwieriger wird Silicium aus einem an Thonerde reichen Thone reducirbar sein. Chamottetiegel, welche an den Stahl so gut wie gar kein Silicium abgeben, macht der Bochumer Verein z. B. aus rheinischem Thon mit 38 bis 40 Proc. Thonerde und 48 bis 50 Proc. Kieselsäure unter Zusatz von nur 5 Proc. Koks. Ein Versuch, welchen W a s u m ausführte, zeigte, dass ein Stahl mit 0,7 Kohlenstoff nur 0,04 Silicium aufgenommen hatte.

Ein anderer bemerkenswerther Umstand ist der, dass bei der Reaction $2C + SiO_2 = Si + 2CO$ auch Kohlenoxydgas frei wird, und zwar

für je 0,1 Th. Silicium 1,25 vom Stahlvolumen bei 0°. Dieses in molekularer Vertheilung entbundene Gas wird unzweifelhaft vom Stahle aufgelöst. Es macht aber den Stahl nicht unruhiger, veranlasst kein Spratzen oder lebhaft Gasentwickelungen, da ja das gleichzeitig eintretende Silicium die Löslichkeit gerade für Kohlenoxyd so auffallend erhöht. Müller glaubt nicht, dass man die Gase auf rein physikalischem Wege sozusagen aus dem Stahle herauskochen kann, und stützt diese Ansicht durch folgenden von W a s u m in Bochumer Tiegelu ausgeführten Versuch: Es wurde fertiges Thomasmetail ohne jeden Zusatz in einen glühenden Tiegel gegossen, sofort in den Tiegelofen eingesetzt und darin 3 Stunden lang ausgeschmolzen. Das auffallende Ergebniss war, dass dieses Metall beim Eingiessen in eine Gussform stärker spratzte und stieg als dasjenige, welches unmittelbar gegossen wurde. Die Analyse des nicht ausgeschmolzenen Metalles (I) sowie des ausgeschmolzenen (II) ergab folgende Werthe:

	I	II
Kohlenstoff	0,015	0,020
Silicium	0,011	0,023
Phosphor	0,023	0,034

H. A. Brustlein in Firminy (D. R. P. Nr. 28 589) und C. A. Casperson in Forsboeke (D. R. P. Nr. 29 585) beschreiben Giess-trichter, — Briegleb, Hansen & Comp. in Gotha eine Formmaschine.

F. Bankloh in Witten (D. R. P. Nr. 28,267, 28 314 und 28 315) gibt mehrere Streichmassen für Gussstahlformen an. Die aus 25 Proc. Tiegelchalenmehl, 46,5 Proc. Chamottesteinmehl, 12,5 Proc. grünem Formsand, 12,5 Proc. gemahlenem weissem Thon und 3,5 Proc. Potlohe bestehende Masse wird in die Form gestrichen. Nach dem Antrocknen wird dieselbe mit einer Mauerkelle fest eingerieben und polirt, sodann in einem Ofen längere Zeit erhitzt, und endlich mit der folgenden Streichmasse aus 12,5 Proc. Chamotte, 50 Proc. Chamottesteinmehl, 12,5 Proc. Koksmehl, 12,5 Proc. gemahlenem weissen Thon, 6,25 Proc. Gyps und 6,25 Proc. Potlohe versehen.

Der Formsand von J. Molles in Würzburg (D. R. P. Nr. 32 581) zur Herstellung von dichten und glatten Gussstücken aus Flusseisen besteht in einer Mischung von 24 bis 30 Liter scharf gebranntem, pulverisirtem, vollkommen reinem, feuerfestem Thon mit 1 Liter Zucker, 2 Liter Wasser und $\frac{1}{7}$ Liter Paraffinöl, welche vor der Verwendung mehrmals gesiebt wird, um eine gleichmässige Vertheilung der Feuchtigkeit zu bewirken, und in welcher jede Beimengung von Kieselsäure, Kalk, Magnesia oder Holzkohle sorgfältig vermieden wird.

P. Zetsche¹⁾ hat aus einem 250 Kilogr. schweren Gussblocke 5 Probestäbe herausgeschnitten, ausgeschmiedet, zerrissen und analysirt. Bezeichnet sind die Stäbe von Nr. 1 bis 5, so dass Nr. 1 dem nach dem

1) Stahl und Eisen 1884 S. 646.

Blockmittelpunkte gelegenen Ende entspricht, während Nr. 5 das dem Rande zunächst gelegene Ende ist:

Stab	Silicium	Mangan	Kohlenstoff	Phosphor	Bruchfestigkeit σ_b k/qmm
1	0,07	0,37	0,59	0,11	58,2
2	0,06	0,41	0,58	0,11	55,7
3	0,04	0,43	0,56	0,09	54,2
4	0,03	0,46	0,53	0,09	53,0
5	0,02	0,50	0,52	0,08	53,4

Die Metalloide scheinen nach dem am längsten flüssigen Theile des Stahlblockes zu wandern, während die Metalle nach dem am frühesten erkaltenden Theile gehen, also an Reinheit gewinnen (vgl. J. 1882).

B. Platz¹⁾ bespricht die chemischen Vorgänge beim Glühen und Tempern von Roheisen. Wenn Roheisen längere Zeit einer starken Glühhitze ausgesetzt wird, so erleidet es eine Entkohlung, auf welchem Vorgang bekanntlich die Tunner'sche Glühstahlbereitung beruht. Dabei vollzieht sich ein Feinprocess, durch welchen Silicium verschlackt wird und aussaigert. Nachfolgende Analysen zeigen, dass auch Phosphor vor der vollständigen Oxydation des Eisens der Aussaigerung unterliegt, wenn die Temperatur der Glühhitze hoch genug ist, um ein Ausschmelzen des sich bildenden Eisenpyrophosphates bewirken zu können. Diese Thatsache berechtigt zu der Annahme, dass es möglich sein müsste, nach dem Tunner'schen Glühstahlverfahren ein stark Phosphor haltiges Roheisen zu entphosphoren, wenn man das oxydische Produkt nach dem Glühen einem geeigneten Schweissprocesse unterzieht. Freilich dürfte ein solches Verfahren heute kaum praktisch verwerthbar sein, da auch die Tunner'sche Herstellungsweise nur kurze Zeit ein kümmerliches Dasein gefristet hat. — Am oberen Theile einer Koksofen-thür war das Eisen aussen unversehrt, in der Mitte stark verbrannt, die innere Seite war von einer dicken Glühspanlage bedeckt, welche von unebener Oberfläche war und sich anscheinend im geschmolzenen Zustande befunden haben musste. Das verbrannte Eisen enthielt 81,25 Proc. Eisen, der Glühspan 60,84 Proc. Deren Zusammensetzung, auf den Eisengehalt des gesunden Eisens berechnet, lieferte:

	Gesund	Verbrannt	Glühspan
Eisen	90,82	—	—
Silicium	2,57	2,09	5,79
Mangan	0,88	0,86	1,16
Phosphor	1,71	1,17	4,19

Danach zeigt das verbrannte Eisen eine Abnahme, der Glühspan eine bedeutende Zunahme des Gehaltes an Silicium, Mangan und Phosphor. Wahrscheinlich war der verbrannte Theil ungleichartig zusammengesetzt und zwar derart, dass nach dem Glühspane zu eine allmähliche Abminderung des Gehaltes der in Frage stehenden Bestandtheile stattfand. — Die Innenseite eines Temperglüh top f e s bedeckte eine dünne Lage Glüh-

1) Stahl und Eisen 1885 S. 471.

span, die Aussenseite dagegen eine stärkere, welche rissig, aufgebläht und stellenweise abgeblättert war. Der Kern war gleichmässig verbrannt, von stumpfgrauer Farbe und dichtem, feinkörnigem Bruche. Es enthielt:

	Kern	wirklich	Glühspan umgerechnet
Eisen	86,94	66,85	—
Silicium	2,06	2,72	3,54
Phosphor	0,28	0,52	0,68

Ein Glühcylinder war am Muffenrande noch gesund, mitten geborsten. Die Analyse ergab:

	Gesund	Verbrannt umgerechnet	Glühspan umgerechnet
Eisen	91,54	—	—
Silicium	1,84	1,73	1,36
Phosphor	0,85	0,45	0,12
Mangan	0,73	0,68	0,79

Es scheint, dass das Eisensilicat leichter schmelzbar ist als das Phosphat, dass aber letzteres von einer gewissen Temperaturgrenze an leichtflüssiger ist. — Ein Stück von einem Glühgefässe zeigte im Bruche vier Schichten: einen stumpfgrauen Theil mit eingesprengten weissen Blättchen aus verbranntem Eisen (I), einen 4 Millim. breiten Streifen von weissem grobkrySTALLINISCHEM Eisen (II), dann einen dunkelgrauen Theil, verbrannt (III) und schliesslich Glühspan (IV). Die Bestandtheile der letzteren, auf den Eisengehalt von I bezogen, ergaben folgende Zahlen:

	I	II	III	IV
Eisen	88,31	—	—	—
Silicium	2,70	0,15	1,83	3,41
Phosphor	0,96	0,98	0,58	1,02
Mangan	0,68	0,05	—	—

Die Glühhitze war somit hoch genug, das Eisensilicat in Fluss zu bringen, hat aber die zum Ausschmelzen des Phosphates erforderliche Höhe nicht erreicht. Der Phosphor war in allen Proben als Phosphorsäure zugegen.

Beim Glühen von Roheisen in einer oxydirenden Atmosphäre verbrennen somit Silicium und Phosphor nicht gleichzeitig mit Eisen und entsprechend ihrem Mengenverhältnisse zu demselben, sondern ihre Oxydation ist längst beendet, wenn das Eisen erst theilweise verbrannt ist; unter Umständen beträgt hierbei die Menge des verbrannten Eisens nur so viel, als zur Bildung der Verbindungen von FeO oder Fe_2O_3 mit Kieselsäure und Phosphorsäure erforderlich ist. Ob die Oxydation in einer bestimmten Reihenfolge und ob sie vor der des gebundenen Kohlenstoffes erfolgt, mag dahingestellt bleiben. Bei genügender Temperatursteigerung saigern die entstandenen Eisensilicate und Phosphate aus dem Roheisen aus. — Diese Wahrnehmungen erklären auch das Zerspringen und die rasche Abnutzung von Heizkörpern. Bei den Oxydationsvorgängen in Roheisen entsteht nicht bloss durch Sauerstoffaufnahme seitens des Siliciums und Phosphors eine bedeutende Raumvergrösserung und

dadurch eine Spannung in den Massetheilchen des Eisens, sondern vor Allem bewirkt das Aussaigern der Oxydverbindungen eine Lockerung des Gefüges, welche bei eintretenden Temperaturschwankungen und Erschütterungen leicht ein Bersten der Gefässe herbeiführen kann. Ferner vermögen die Verbrennungsgase in die entstandenen Hohlräume und Saigerkanäle unbehinderter einzudringen und ihre zerstörenden Oxydationswirkungen auf das noch gut gebliebene Eisen um so rascher zu vollenden. Es treten jedoch diese chemischen Vorgänge erst dann ein, wenn der betreffende Gegenstand einige Zeit im Gebrauche befindlich, also den Heizgasen ausgesetzt gewesen war. Diese Erklärungen stimmen auch mit den Erfahrungen der Praxis überein, da diese festgestellt hat, dass ein möglichst niedriger Phosphor- und ein mässiger Siliciumgehalt auf die Dauerhaftigkeit von Winderhitzungsrohren von günstigem Einflusse sind. Hiernach sollte man für Heizkörper ein Roheisen verwenden, welches möglichst wenig Phosphor und Mangan und nur so viel Silicium enthält, als zur Ausscheidung von Graphit, dem besten Schutzmittel des Eisens, erforderlich ist. — Um festzustellen, ob bei der Herstellung von schmiedbarem Guss durch oxydirendes Glühen in Metalloxyden, statt in atmosphärischer Luft, dieselben chemischen Einflüsse obwalten, und von dem Gesichtspunkte ausgehend, dass solches Eisen durch Ausschmieden in Weissglühhitze von den allenfalls entstandenen Silicium- und Phosphorverschlackungen befreit werden müsste, wurde weisses, in der Mitte schwach melirtes Roheisen in 2 Centim. dicken Würfeln in einen gusseisernen Tiegel mit Eisenoxyd (purple ore) eingepresst, hierauf der Tiegel in feuerfeste Masse eingeschlagen und in einen Brennofen mit 10tägigem Gange für feuerfeste Steine eingesetzt. Nach Ablauf der 10 Tage wurde der Tiegel herausgenommen, seines Inhaltes entleert, neuerdings mit denselben Eisenstücken, aber mit frischem Eisenoxyd beschickt und abermals in den Brennofen eingesetzt. Dies wurde noch ein 3. Mal vorgenommen, wobei die Ofenhitze so hoch stieg, dass der gusseiserne Tiegel eine starke Formveränderung erlitt. Das in dieser Weise hergestellte schmiedbare Gusseisen war im Bruche durchaus weiss und von grobkrySTALLINISCHER Structur, ferner sehr weich und in der Hitze gut schmiedbar, jedoch stark kaltbrüchig. Geschmiedet und ausgehämmert zeigte es den dichten, feinkörnigen Bruch von Werkzeugstahl. Vor und nach dem Glühen hatte es folgende Zusammensetzung:

	Vor	Nach
Eisen	—	97,808
Silicium	0,917	0,940
Phosphor	0,355	0,361
Mangan	0,803	0,819
Kohlenstoff	2,826	Spur

Phosphor und Silicium haben also nicht abgenommen, sind vielmehr noch vollkommen unoxydirt vorhanden, so dass sich bei der Herstellung von schmiedbarem Guss die Oxydation nur auf den Kohlenstoff bezieht.

B. Reinigung des Eisens, Stahl.

Zur Reinigung von geschmolzenem Eisen will W. Griffith in Pittsburg (Am. P. Nr. 289 085 bis 289 089) ein Gemenge aus schwefelsaurem Kupfer und Chlorkalium, oder Ammoniumnitrat und Mangansulfat, oder Soda und Blutlaugensalz, oder Potasche und Salpeter eintragen.

J. E. Atwood will zu gleichem Zwecke Bleiamalgam einrühren, während H. Pundy in Brooklyn (Am. P. Nr. 322 558) das Eisen in einem mit Mennige, Zinnober und Sand gefütterten Tiegel schmelzen will.

Ch. Boutmy¹⁾ bespricht das Puddeln im Departement der Haute-Marne. Ein Zusatz von 1 bis 2 Proc. Soda befördert die Flüssigkeit der Schlacke. Die Werke der Obermarne verarbeiten heimisches Roheisen aus Erzen von Wassy und körnigen Hämatiten. Dasselbe hält höchstens 0,7 Proc. Phosphor und nur unbedeutende Spuren von Schwefel. Die Hochöfen blasen immer sehr heiss, mit sehr basischen Schlacken, möglichst auf Puddeleisen Nr. 4. Die Qualität Nr. 3 erreicht man, indem man jener 25 bis 30 Proc. Roheisen von der Obermosel zusetzt, welches auch nicht mehr Phosphor enthält, und 8 bis 10 Proc. reiches Spiegeleisen mit gegen 15 Proc. Mangan. — Stabeisen Nr. 4 und besseres wird aus Roheisen von Marnaval dargestellt. Dieses sehr heisse und ziemlich graue Material enthält nur 0,5 bis 0,6 Proc. Phosphor, dem man noch 8 bis 12 Proc. Spiegeleisen mit 15 bis 20 Proc. Mangan zusetzt. Diesen Zusatz berechnet man so, dass das Gemisch mindestens 1 Proc. Mangan enthält. An der Obermarne übersteigt man 2 Proc. kaum. — Ein Doppelofen braucht 5 Arbeiter, und wird mit 500 Kilogr. Roheisen beschickt. Die Ofensohlen bestehen ausschliesslich aus sehr oxydirten, aber guten Eisenabfällen, die Wände aus Erz von Pont St. Vincent, welches ziemlich kalkreich ist und nur sehr wenig Phosphor enthält; ein Ofen braucht in 24 Stunden davon 200 bis 250 Kilogr. Bei der Produktion von Feineisen bedient man sich der Frischschlacken, die noch in grossen Mengen vorhanden sind. — Man verwendet auch Eisenglanze von Elba oder Moktaerze, welche viel schwieriger als die kalkreichen Erze der Meurthe sehniges Eisen liefern.

Der Puddelofen erhält seine Ladung heiss; sie schmilzt allein in einer angeblich neutralen Flamme; dann sticht man den Rost ein wenig auf und die Schlacke beginnt sich zu zeigen. Jetzt wirft man 2,5 Kilogr. kohlsaures Natron in Pulverform in den Ofen, und das gewöhnliche Aufbrechen beginnt. Täglich macht man durchschnittlich 13 Operationen. 1000 Kilogr. Puddeleisen brauchen 1125 bis 1175 Kilogr., selten 1200 Kilogr. Steinkohlen und 1130 bis 1150 Kilogr. Roheisen, mit Rücksicht auf den Zusatz von Abfällen aber 1230 bis 1250 Kilogr. — Da die Schlackenflüssigkeit die Hauptsache ist, so ersetzt man

1) Rev. univers. 15 S. 709; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 19.

oft 1 Kilogramm. Natron durch 1 Kilogramm. Flussspath; das Resultat ist fast gleich, aber die Ofenwände leiden mehr. — In Eurville verwendet man Chlornatrium; die Dämpfe greifen aber die Dampfkessel an.

T. Knott in London (Engl. P. 1884 Nr. 7374) legt um den Arbeitsherd *a* (Fig. 7) des Puddelofens drei Feuerungen *b*. Zwischen

Fig. 7.

der Feuerbrücke *c* und der mit Oeffnungen *f* versehenen Scheidewand *e* befindet sich je ein Schmelzraum *d*. Im Gewölbe befinden sich Luftlöcher, und in der Aussenwand Zuglöcher *m*.

Wilson ¹⁾ beschreibt die Verbindung des direkten Verfahrens zur Herstellung schmelzbaren Eisens mit dem Herdprocess.

J. Riley ²⁾ bespricht die Fortschritte des Herdschmelzprocesses, bez. eine Anlage

mit 12 Siemens-Martin'schen Oefen von 15 bis 25 Tonnen Inhalt; namentlich wird die mechanische Verarbeitung des fertigen Stahles ausführlich beschrieben.

Die Erzeugung des Flusseisens in Herdöfen geht gewöhnlich in der Weise vor sich, dass nach entsprechender Vorbereitung der Ofensohle ein Posten Roheisen mit oder ohne Eisenabfälle eingebracht wird, nach deren Einschmelzung dann soviel weitere Eisenabfälle und Erze zugesetzt werden, bis entnommene Proben zeigen, dass das Bad die gewünschten Eigenschaften besitzt. Dann gibt man die Manganmetalle zu. Man sticht hierauf den ganzen Satz mit der Schlacke ab, bessert die Sohle aus und verschmilzt einen neuen Posten. Dieses Verfahren ist in vieler Hinsicht unzuweckmässig, weil es eine starke Abnutzung des Ofens, erhebliche Metallverluste, Aufwand an Arbeit und Zeit und auch Verlust an Wärme mit sich bringt. Friedr. Siemens in Dresden (D. R. P. Nr. 31432) schlägt deshalb vor, in dem Ofen fortwährend eine gewisse geschmolzene Metallmenge zu belassen und hiervon nur von Zeit zu Zeit die erforderlichen Mengen abzusteichen, wonach sofort der neue passend gemischte Satz eingetragen wird. Zu diesem Zwecke wird über den gewöhnlichen Abstich noch ein zweiter höherer Abstich angeordnet, so dass durch diesen die Abzapfung der erforderlichen Metallmenge er-

1) Scientif. Amer. Suppl. 1884 S. 7043; Dingl. polyt. Journ. 255 S. *29.

2) Engineering 38 S. 316; Dingl. polyt. Journ. 255 S. *375.

folgen kann, während der untere Abstich geschlossen bleibt. Man könnte auch allein den unteren Abstich benutzen; dann aber müsste derselbe, wenn der Herd noch zum Theile gefüllt ist, geschlossen werden. Ein Abzapfen der Schlacke wäre hierbei nicht möglich; dies geht aber wohl an bei Benutzung des höheren Abstiches. Bei Einführung eines solchen Betriebes können die Oefen grösser als bisher werden, da nur ein Theil des Ofeninhaltes auf einmal abgestochen wird. Dadurch kann ein grosses Metallbad auf dem Herde erhalten werden, welches denselben wirksam vor Zerstörung durch die Schlacken schützt und eine gleichmässige Hitze über den ganzen Herd vertheilt. Dies ermöglicht es, dass die frisch eingebrachten Sätze schnell und gleichmässig aufgelöst werden, ohne dass der Abbrand die bisherige Höhe erreicht. Da bei dem Abstiche nur die oberen Herdwände frei gelegt und dem unmittelbaren Einflusse der Hitze und der Schlacke ausgesetzt sind, so braucht man auch nur diese Theile stark zu kühlen. Wenn Phosphor haltige Erze verarbeitet werden, können diese Theile aus basischem Materiale bestehen.

Th. Gillot¹⁾ berichtet über den basischen Herdschmelzprocess auf den Werken der Farnley Iron Comp. bei Leeds. Bei dem verwendeten Ofen sind die eisernen Boden- und Seitenplatten *A* und *B* (Fig. 8 bis 11) ähnlich denen, welche bei den Oefen mit saurem Betrieb benutzt werden; mit den Seitenplatten verbolzte Träger

Fig. 8.

tragen das Mauerwerk mittels der Platte *C* in dem oberen Theile der Kalkfütterung und verhindern so im Falle einer Schrumpfung oder Flüssigwerdung der letzteren eine Versetzung des oberen Mauerwerks. Der Metallabstich ist bei *D*, entgegengesetzt demselben liegen höher zwei Abstichlöcher *E* für die Schlacke. Ziegel von der Zusammen-

1) Engineering Mining Journ. 38 S. *266; Stahl und Eisen 1885 S. 91.

setzung 58 Proc. CaO , 24 Proc. Al_2O_3 , 8 Proc. SiO_2 und 10 Proc. Fe_2O_3 werden in voller Weissglut gebrannt, gemahlen und mit heissem Theer gemischt, sofort zum Ofen gebracht und daselbst mit rothglühenden

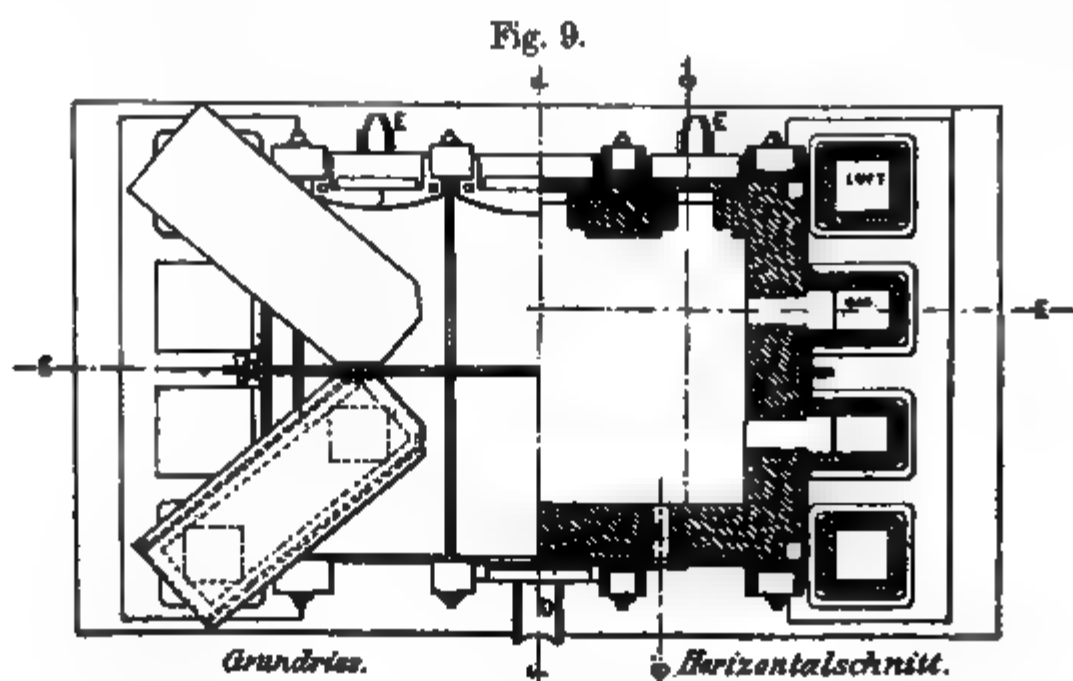


Fig. 10.

Fig. 11

Stampfern über dem Theil *G* der Bodenplatten aufgedrückt, hierbei werden zur Bildung der Abstichlöcher hölzerne Zapfen eingesteckt; die mit *H* bezeichneten Theile werden aus denselben Ziegeln aufgemauert und mit Mörtel von ähnlicher Zusammensetzung wie das Stampfmaterial verbunden. Die Isolirschichten *K* von Magnesia- und bezw. Bauxitziegeln werden über *C* gelegt und die Form des Herdes durch Aufstampfen von Kalk vollendet. Bei *L* werden Schaulöcher gelassen. Die Verwendung von heissen Stampfern ist zur Verkokung des Theers nothwendig, da andernfalls der Kalk in etwa 24 Stunden nach der Mischung zerfallen würde. Nach Vollendung des Ofenbaus und Anzündung der

Feuerung wird die Hitze zur Bildung des Bodens genügen; es ist hierzu volle Schmelzhitze nothwendig. Gut gebrannter und frisch gemahlener Dolomit wird über dem Boden und den Seitenwänden ausgebreitet, und nicht über 10 Proc. gemahlene Dinassteine zugefügt, gerade genug, um die Fütterung zur Frittung der den Ofenboden bildenden Schicht genügend zu schmelzen. Die hölzernen Zapfen der Abstichlöcher werden ausgebrannt und die Löcher mit Kalk allein oder in Mischung mit pulverisirtem Koks verstopft. Die Gas- und Luftkanäle müssen so angeordnet sein, dass sie die Flammen auf den Boden zuführen, damit möglichst wenig kieselhaltige Schlacke sich bilden kann. — Nach dieser Zurichtung wird der Ofen zuerst mit einer Lage frisch gebrannten Kalksteines beschickt, hierauf das Roheisen und dann die Eisen- und Stahlabfälle eingelegt. Der Kalkzuschlag, welcher sofort aufgegeben wird, beträgt $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ des Roheisengewichtes. In 3 oder 4 Stunden ist von den kalt eingebrachten Massen das Roheisen geschmolzen, so dass schon ein Bad entsteht und etwas sehr flüssige Schlacke abgestochen werden kann. In weiteren 3 Stunden haben sich die Eisenabfälle im Roheisen gelöst, so dass weitere Schlackenmengen abgelassen werden können. Ist die Schlacke zu dünnflüssig, so setzt man Kalkstein oder Eisenerz zu, je nachdem die Menge des Roheisens zum Abfalleisen gross oder klein ist. Nachdem die Kochperiode beendet und das Bad gut durchgerührt ist, wird mit einem Giesslöffel eine Probe genommen und in eine Form von etwa 6 Centim. Durchmesser gegossen. Nach dem Erkalten wird der kleine Block auf 1 Centim. Dicke glatt geschlagen, abgekühlt und in bekannter Weise gebogen und gebrochen. Hat das Metallbad die gewünschte Zusammensetzung, so giesst man die Schlacke vollends ab, was, da sie in dieser Periode gewöhnlich zu strengflüssig ist, durch die mittlere etwa 10 Centim. tiefer liegende Arbeitsthür geschehen muss. Sodann werden 5 Proc. Hämatit-Roheisen aufgegeben, wonach das Bad etwa 15 Minuten mehr oder weniger heftig aufkocht. Sind dann wiederum 15 bis 30 Minuten vergangen, während welcher Zeit sich das Bad beruhigt hat, so zieht man alle Schlacke bis auf die zur Bedeckung des Metalles in der Giesspfanne nothwendige Menge ab und nun erfolgt der Abstich. Hiernach ist eine sofortige Reinigung des Abstiches von Schlacke erforderlich; man bringt deshalb zur Erleichterung dieser Arbeit gegenüber dem Stichloche eine Thür an. Sodann stellt man den Boden mittels Kalkstein unter Anlassen der Feuerung wieder her, beseitigt etwaige Ansätze und beginnt mit dem nächsten Ansätze. — Zwei Hitzen zeigten folgenden Verlauf:

	Zeit	I Beschickung Kilogramm.	Zeit	II Beschickung Kilogramm.
Farnley-Roheisen Nr. III	6,30 V.	1422	6,30	864
Stahlschrott	„	432	„	305
Schmiedeeiserne Drehspäne	—	—	„	1118
Hämatitroheisen	2,45 N.	102	1,20	102
Spiegel (18 Proc. Mn.)	3,10	64	—	—
Ferromangan	3,25	15	„	34

Bei Hitze I wurden um 10 Uhr 30 Min. 228,6 Kilogramm. Erz und 88,9 Kilogramm. Kalk zugesetzt, um 2 Uhr 40 Min. Nachmittags 100 Kilogramm. Schlacke abgestochen; dann wurde eine Schöpfprobe genommen, die gut ausfiel, 178 Kilogramm. Schlacke entfernt und um 3 Uhr 28 Min. der Guss vorgenommen. Die erzielten Blöcke von 305 und 380 Millim. Quadrat wurden dann in Bleche von 9,5 Millim. Dicke verwalzt, welche schwierige Börtelarbeit ohne Risse vertrugen. Bei der Hitze II wurden 203 Kilogramm. Schlacke abgestochen und 75 Kilogramm. davon auf dem Bade belassen. Um 1 Uhr 10 Min. wurde eine Probe genommen, welche befriedigend ausfiel, da der Bruch keine Krystalle zeigte. Der Guss fand um 2 Uhr 25 Min. statt, die Blöcke zeigten 0,065 Proc. Phosphor. Ohne die Schöpfproben u. dgl. in Rechnung zu ziehen, wurden 93 Proc. des Gewichtes der Beschickung an Blöcken erhalten. Für jede Tonne Blöcke wurden 457 Kilogramm. roher Dolomit verbraucht. Die eingeschmolzenen Roheisensorten hatten nachfolgende Zusammensetzung:

	Marke	Farnley	Hämatit
Eisen		93,111	93,194
Graphit		3,250	3,798
Geb. Kohlenstoff		0,392	0,410
Silicium		1,245	2,285
Schwefel		0,013	0,004
Phosphor		0,601	0,058
Mangan		1,188	0,199
Titan		—	0,152

Die Schmiedeisenabfälle waren nicht alle von guter Beschaffenheit, sie hatten durchschnittlich nicht unter 0,2 Proc. Phosphor, so dass die oben beschriebenen Hitzen Nr. I und II anfangs 0,46 und bezw. 0,35 Proc. Phosphor enthielten, das Fertigprodukt aber 0,067 und 0,056 Proc. Untersuchungen ergaben, dass die Reihenfolge in der Ausscheidung der Elemente eine andere als in der Bessemerbirne ist, da im basischen Herde die Ausscheidung des Phosphors früher beginnt. Hinsichtlich der Entschwefelung fand man nicht so günstige Ergebnisse.

Da es in mehreren Fällen nicht möglich war, den Phosphorgehalt des Satzes mit dem der Schlacke in Einklang zu bringen, so entnahm Gillot Proben aus den Staubablagerungen in den Regeneratoren. Eine Probe des Gasgenerators enthielt 4,741, eine solche aus dem Luftgenerator 2,995 Proc. P_2O_5 , ferner SO_2 , Fe_2O_3 , CaO und MnO . Die Zusammensetzung dieser Ablagerungen deutet darauf hin, dass ein Theil des Phosphors den Ofen auf anderm Wege als mit den Schlacken verlässt (vgl. S. 24).

In den folgenden Analysen des fertigen Flusseisens wurde die Probe bei I der Pfanne und bei II von Bohrspänen entnommen:

	I	II
C	0,240 Proc.	0,140 Proc.
Si	Spur	0,004
S	0,060	0,074
P	0,067	0,050
Mn	0,526	0,598

Nachstehend wird eine Analyse von Schlacke, welche gleichzeitig mit dem fertigen Bade abgestochen wurde, mitgetheilt:

P_2O_5	0,806 Proc.	CaO	39,700 Proc.
SiO_2	13,640	MgO	11,750
Fe_2O_3	1,370	MnO	8,762
FeO	18,571	S	0,119
Al_2O_3	2,235	Alkalien u. dgl.	3,047

Allerdings ist dieses Verfahren etwas theurer als das basische Bessemerv Verfahren, es verdient aber neben diesem dieselbe Beachtung, wie das gewöhnliche Siemens-Martin-Verfahren neben dem sauren Bessemerprocess.

Nach F. Gautier¹⁾ zieht man in Frankreich das Siemens-Martin-Verfahren dem basischen Bessemerprocesse vor. Der Herdofen setzt aber seinerseits das Vorhandensein grosser Mengen Schrott voraus, da die Zusammensetzung des Bades aus 20 bis 30 Proc. Roheisen und 70 bis 80 Proc. Schrott besteht, denn für den sogenannten Erzprocess, in welchem die Tonne Flusseisen aus einer Tonne Roheisen und einem Zusatz von 250 Kilogrm. Erz hergestellt wird, liegen die meisten Hüttenwerke in Frankreich zu wenig günstig. Je nach der vorhandenen Menge und dem Preise des Abfalleisens tritt aber in die Anwendung des Herdprocesses auch bald die Grenze ein, wo er aufhört, vortheilhaft zu sein. Valton hat nun schon früher darauf aufmerksam gemacht, welchem hohen Bedürfnisse in dieser Beziehung durch die Schaffung eines phosphorhaltigen Zwischenproduktes abgeholfen würde, aus dem Kohlenstoff und Silicium zum grössten Theile ausgeschieden seien und dass ein diesen Bedingungen entsprechendes Metall zum gänzlichen oder theilweisen Ersatz der Eisenabfälle bei der Entphosphorung im Herde geeignet sei. Walrand liess in einer sauren Bessemerbirne Luxemburger Roheisen mit ungefähr 2 Proc. Phosphor behandeln. Das Blasen wurde eingestellt, sobald die Flamme wie gewöhnlich niederging, und das Produkt in Coquillen vergossen. Wie zu erwarten, war das entkohlte Produkt flüssig wie Wasser, eine der Gegenwart des Phosphors zuzuschreibende Erscheinung. Dasselbe hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	0,05 Proc.
Silicium	0,10
Schwefel	Spuren
Mangan	0,02
Phosphor	2,10

Eine Anzahl der so erhaltenen Blöcke wurde nach Hennebont behufs Entphosphorung in einem basischen Herdofen gesandt. Die Beschickung wurde daselbst wie folgt bewirkt:

Anfängliches Bad aus Thomaseisen	600 Kilogrm.
Blöcke aus in saurer Bessemerbirne entkohltem phosphorhaltigen Roheisen	3800 „
Blechabfälle	1000 „

1) Genie civ. 6 S. 361; Stahl und Eisen 1885 S. 273 u. 333.

Man schlug den nothwendigen Kalk zu; die Schmelzung des anfänglichen Bades ebenso wie die des entkohlten Roheisens dauerte je 5 Stunden. Die Schmelzung würde ohne Zweifel erheblich schneller vor sich gegangen sein, wenn das entkohlte phosphorhaltige Roheisen in kleineren Stücken an Stelle der grossen Blöcke eingeführt worden wäre. Kurz nach erfolgter Schmelzung war die Entphosphorung fertig und wenn man noch die 1000 Kilogramm. Bleche zuthat, so geschah dies hauptsächlich, um einen grösseren Guss zu erzielen. Wie Walrand es vorausgesagt hatte, war die Beschickung des zu entphosphorenden Metalles in festem Zustande günstig für die schnelle Entphosphorung des Bades. Anscheinend findet dabei während der Schmelzung eine Ausscheidung von einer Eisen-Phosphorverbindung statt, welche sich bei der Berührung mit der Flamme leicht zersetzt und den Phosphor in die Schlacke überführt. Das erhaltene Endprodukt war vollständig entphosphort und wurde bei den kalten wie warmen Biegeproben als von erster Qualität befunden. Daraus folgt, dass man zur Entphosphorung im Herde keines Schrottzusatzes mehr bedarf, wenn man ein in saurer Bessemerbirne entkohltes und aus der Behandlung von phosphorhaltigem Roheisen hervorgegangenes Metall zur Verfügung hat. Es ist dies von Bedeutung, wenn man die Neigung der Fabrikanten, ihr Metall selbst behufs Sicherung der Qualität herzustellen, in Betracht zieht. Als weiterer Punkt tritt hinzu, dass die Erzeugung von phosphorhaltigem, zu der theilweisen Reinigung in der Bessemerbirne geeignetem Roheisen viel leichter und billiger ist, als diejenige von Thomasroheisen. Das aus Lothringer Erzen erzeugte Giessereiroheisen gewöhnlicher Qualität enthält genügend viel Silicium und entsprechend wenig Schwefel, um ein ausgezeichnetes Bessemerroheisen zu bilden, so lange man es in der sauren Birne behandelt. Das Thomasroheisen darf nur weiss oder halbirt sein; da es bei solchem Gange des Hochofens schwierig, wenn nicht unmöglich ist, den Schwefel zu entfernen, so ist man gezwungen, der Beschickung einen stets kostspieligen Zusatz von Manganerz oder phosphorhaltigem Ferromangan zur Entschwefelung zuzusetzen. Die Entphosphorung auf dem Herde wird aus diesem Grunde dem Thomasprocess gegenüber wieder besser gestellt auch für den Fall, dass kein Schrott zu niedrigem Preis zur Verfügung steht.

Nach Ph. S. Justice¹⁾ will Beasley die Entphosphorung des Eisens beim Puddeln in folgender Weise ausführen: Zur Herstellung des Herdfutters wird ein Gemenge von 1 Th. Puddelofenschlacke und 2 Th. sog. Blue Billy-Erz gemahlen, mit 5 Proc. Salzsäure und ebensoviel Wasser versetzt. Nach 3 bis 4 Tagen setzt man 20 bis 30 Proc. Kalk und 3 bis 5 Proc. Chlornatrium zu, wobei die Höhe dieser Zusätze je nach der Art des zu verarbeitenden Roheisens bestimmt werden muss. Nach gründlicher Durcharbeitung wird die Masse mit Wasser zu einem mörtelartigen Brei angerührt, der dann im Puddelofen über die

1) Iron 26 S. 284.

Erzstücke und Puddelschlacken gestrichen wird, womit man denselben vorher ausgebaut hat. Auf die so hergestellte Fütterung wirft man alsdann noch ein paar Schaufeln von einer ähnlich zubereiteten, aber trockenen Masse aus $\frac{1}{3}$ Erz und $\frac{2}{3}$ Hammerschlag.

Es ist mehrfach beobachtet worden, dass vorgewalzte Flusseisenblöcke sich beim Wiedererwärmen im Schweissofen mehr oder weniger aufblähen, wodurch die Fortsetzung des Walzens unmöglich wird. In anderen Fällen tritt die Aufblähung erst beim Fertigwalzen ein. Nach F. C. G. Müller¹⁾ hatte das in einer solchen Blase enthaltene Gas folgende Zusammensetzung:

Wasserstoff	43,0 Proc.
Stickstoff	28,5
Kohlenoxyd	27,2
Kohlensäure	1,6

A. Friedmann²⁾ hat im Eisenwerke Reschitza 10 Millim. starke Puddelbleche mit Blasenbildungen untersucht. Eine beim Fertigwalzen des Bleches entstandene Blase enthielt 180 Kubikcentim. Gase folgender Zusammensetzung:

Kohlensäure	20,85 Proc.
Kohlenoxyd	70,42
Sauerstoff	0,85

Es gelang nicht, das Gas ganz luftfrei aufzufangen, daher der geringe Sauerstoffgehalt; auf Luft berechnet ist dies 4,05 Proc. Es bliebe noch als Differenz 4,68 Proc., welche aus Stickstoff oder Wasserstoff oder dem Gemenge beider bestehen konnte und nicht näher untersucht wurde. In der Blase fanden sich lichtere schuppenartige Gebilde folgender Zusammensetzung (I):

	I	II
Kieselsäure, lösl. in Salzsäure	0,45	0,50
Desgl., unlöslich	73,25	63,80
Kalk	2,05	1,10
Magnesia	0,84	1,49
Manganoxydul	0,77	0,76
Eisenoxyd und Thonerde	23,20	33,65
	<hr/> 100,56	<hr/> 101,30

Unter II ist ein ähnlicher Ansatz einer zweiten Blase untersucht. Das Zustellungsmaterial des Puddelofens hatte etwa 66 bis 70 Proc. Kieselsäure.

W. Farnworth in Swindon (Engl. P. 1884 Nr. 8230) beschreibt einen Wärmofen mit Gasfeuerung. Die aus Kohlen in dem Generator A Fig. 12 (S. 62) erzeugten Gase streichen über eine heisse Platte a und durch Kanäle b durch eine regeneratorähnliche Kammer. Die hier erforderliche Luft kann durch ein Dampfstrahlgebläse unterhalb der Roststäbe eingepresst werden, während die zur Verbrennung der Gase

1) Stahl und Eisen 1885 S. 79.
2) Stahl und Eisen 1885 S. 529.

an der Feuerbrücke nöthige Luft bei *D* eintritt, durch die Röhren *d* und Kanäle *E* nach dem Zwischenraum *G* streicht und sich in den Kanälen *b* mit den Generatorgasen mischt, dann tritt das Gemisch in den Arbeitsraum *H* und umspült schliesslich die Röhren *d*, um die für die Verbren-

Fig. 12.

nung nöthige Luft zu erwärmen. Ein Theil der Luft strömt auch durch die Kanäle *j* und kommt mit dem Gas in Berührung. Die Platte *a* unterstützt die Erwärmung der Luft. Auch kann Luft durch Kanäle *k* seitlich der Kammer zugelassen werden, da hierfür entsprechende Oeffnungen vorgesehen sind.

Zur Herstellung von Stahl will E. Coyle in St. Louis (Am. P. Nr. 288 979) dem Eisen ein Gemenge von Blutlaugensalz, Salmiak, Steinsalz, Kupfer- und Eisenvitriol, sowie Ferromangan zusetzen.

Um Stahl zu härten wird derselbe nach L. B. Rockwell (Am. P. Nr. 309 492) auf Kirschrothglut erwärmt mit einem Gemenge aus Blutlaugensalz, Salmiak, Eisen- und Kupfervitriol bestreut, schliesslich in mit Salmiak und Salz versetzten Talg getaucht.

Th. Sheehan (Am. P. 320 819) will zur Herstellung von Stahl Schmiedeeisen in Kästen mit Holzkohle, Chlornatrium, Natriumbicarbonat, Natriumbisulfit, Zinkvitriol und Kalkstein erhitzen.

Nach R. Hadfield¹⁾ (Engl. P. 1884 Nr. 8268) erhält man durch Zusatz von 7 bis 12 Proc. Ferromangan (mit 80 Proc. Mangangehalt) zum Rohstahl einen Gussstahl ohne magnetische Eigenschaften, welcher sehr hart und zugleich sehr zähe ist. Derselbe liefert Beile und ähnliche schneidende Instrumente direkt aus der Gussform, ohne dass eine weitere Bearbeitung oder ein Härten oder Tempern nöthig wäre (vgl. J. 1884. 148).

H. Seebohm²⁾ beschrieb im Iron and Steel Institute in Chester die in Sheffield gebräuchliche Darstellung des Tiegelgussstahles. Darnach haben die Erfahrungen eines Jahrhunderts die Tiegelgussstahlfabrikanten überzeugt, dass die besten Qualitäten nur aus Stabeisen hergestellt werden können, welches von aus

1) Vgl. Scientif. Amer. 50 S. 151.

2) Stahl und Eisen 1885

Dannemora-Erzen erblasenem Roheisen erzeugt worden ist. Dieses Eisen ist theuer, sein Durchschnittspreis der letzten 40 Jahre ist mindestens 500 Mark für die Tonne gewesen; ausserdem ist der Process seiner Umwandlung in Stahl langsam und kostspielig; der Schmelzprocess in kleinen Tiegeln erfordert hohe Löhne und grossen Brennmaterialverbrauch, so dass die besten Sorten von Tiegelgussstahl folgerichtig nur zu einem sehr hohen Preis verkauft werden können. Eine gewöhnliche Stahlprobe kann dieselbe chemische Zusammensetzung haben, als der beste Tiegelstahl und trotzdem viel weniger gut sein. Der beste Rasirmesserstahl enthält 1,5 Proc. Kohlenstoff. Derselbe muss aus passend erzeugtem Stahl hergestellt werden und genügt es nicht, harten und weichen Stahl zusammenzumischen oder Roheisen mit Eisen herabzukohlen, wenn auch in beiden Fällen derselbe Kohlenstoff-Gehalt von genau 1,5 Proc. entstehen mag. Der so erzeugte Stahl besitzt nicht genug „Körper“, so dass die Schneidekante des Messers nicht hält. Zu demselben muss ferner solcher Stahl genommen werden, welcher aus von manganhaltigen Erzen dargestelltem Eisen erzeugt wurde. Durch Zusatz von Mangan in der Form von Spiegeleisen oder Ferromangan erreicht man nicht dasselbe. Kohlenstoff und Mangan sind mit dem Eisen nicht chemisch in bestimmten Verhältnissen verbunden, sondern gehen mit demselben Legirungen in jedem Verhältniss ein. Dass der Kohlenstoff dabei in zwei verschiedenen Formen vorkommt, ist bekannt; warum sollte nun das Mangan nicht auch in zwei Formen im Eisen vorkommen können? und da der Rasirmesserstahl im Tiegel eine halbe Stunde nach erfolgter Schmelzung gekocht haben muss, so kann die mechanische Mischung des Kohlenstoffes und Mangans bei dem mittels des billigen Processes hergestellten Stahle weniger gleichartig als bei dem nach der alten Methode erzeugten sein. Es steht fest, dass die feinsten Stahlqualitäten nach der Härtung bei mikroskopischer Betrachtung eine vollkommene Regelmässigkeit in ihrer Krystallisation zeigen als geringere Sorten; vielleicht ist eine Erklärung des im Stahl vorhandenen „Körpers“ in der Abwesenheit schädlicher Bestandtheile in Verbindung mit der vollkommen gleichartigen Vertheilung der vortheilhaften Bestandtheile zu suchen. Gehärteter Stahl ist krystallisirter Stahl, und vollkommene Regelmässigkeit in der Krystallisation des Stahles ist vielleicht eine nothwendige Bedingung für einen guten Schneidstahl, welche sich aber bis jetzt nur durch die langsame und kostspielige alte Methode erfüllen lässt. — Der Hauptgrund, weshalb es den Bessemer- und Herdstahlblöcken misslungen ist, den Tiegelstahl dort zu verdrängen, wo bessere Sorten erforderlich sind, ist der, dass sie ohne Zusatz von Silicium oder Mangan nicht „gesund“ gemacht werden können. Bei dem Schmelzen von gewöhnlichem Stahl mit 0,15 bis 0,05 Proc. Phosphor muss der Stahl vergossen werden, sobald er möglichst vollkommen flüssig geworden ist, und so heiss, wie der Tiegel es gestattet. Bei der Darstellung der höheren Qualitäten des Tiegelstahles (mit 0,01 bis 0,001 Proc. Phosphor) würde ein gleiches Verfahren seltsame Ergebnisse zeigen; der

geschmolzene Stahl würde in der Coquille überkochen und der Block würde durch und durch so schwammig sein, dass sein spec. Gewicht kaum das des Holzes überschreiten würde. Einige von diesen Blasen würden sich bei nachfolgender Schmiedung des Blockes zuschweissen lassen, bei den meisten würde dies jedoch wegen der darin vorhandenen Oxydhaut unmöglich sein, so dass das Endprodukt, falls es nicht schon im Feuer verbrannt war, mit unganzen Stellen besäet und völlig unbrauchbar sein würde. Zur Umgehung dieser Uebelstände ist es nothwendig, den Stahl eine halbe Stunde lang nach dem Flüssigwerden zu kochen und ihn dann bis auf eine bestimmte Temperatur abzukühlen, ehe er vergossen wird. Im Munde der Empiriker heisst dies Verfahren das „Tödten“ (killing) des Stahles und es gilt als Grundsatz, dass, je höher die Qualität des Stahles ist, er auch desto mehr „Tödten“ verträgt. Gerade von diesem Theile der Darstellung des Tiegelstahles sind seine besonderen Vorzüge herzuleiten, der Preis und die Qualität des Produktes hängen in hohem Grade von der dabei aufgewandten Fertigkeit ab. Dieses „Tödten“ kann man bei dem Bessemer- oder Herdstahl aber nicht ohne so viel Zusatz von Mangan oder Silicium erreichen, dass der Stahl bei der Härtung brüchig wird. Möglich, dass dabei Gase aus dem Eisen erst durch Kochen im Schmelztiegel ausgetrieben werden. Jedenfalls steht fest, dass, wenn man Cementstahl mit mehr als 1,4 Proc. Kohlenstoff machen will, es nöthig wird, denselben zweimal zu cementiren, möglicherweise damit in der Zwischenzeit ein Theil der erst eingeschlossenen Kohlensäure entweichen kann und ihr Platz zur Aufnahme weiterer Kohlensäure frei wird. — Eine andere Erscheinung, welche auf diese Frage vielleicht Licht wirft, ist die, dass Cementstahl, welcher direkt nach seiner Entnahme aus dem Cementirofen geschmolzen wird, längeres „Tödten“ verlangt als solcher, der eine Zeit lang der Luft ausgesetzt war, während welcher er vermuthlich einen Theil der eingeschlossenen Gase abgeben konnte. Der Zusatz von Stahlschrott unterstützt den Process des „Tödtens“ wesentlich, wohl weil der zuvor eingeschmolzene Schrott seine eingeschlossenen Gase bei der ersten Schmelzung abgegeben hat. Der Umstand, dass die Gegenwart von Mangan oder Silicium erheblich zur Tödtung des Stahles beiträgt, kann vielleicht auf die Theorie zurückgeführt werden, der zufolge die CO_2 mit dem Mangan oder Silicium eine Verbindung eingeht oder auch darauf, dass in einer Eisenlegirung mit Mangan, Silicium oder Phosphor das eingeschlossene Gas bei einer viel höheren Temperatur als in reinem Eisen ausgetrieben wird.

In Sheffield wird Roheisen (pig iron) direkt aus dem Erz im Hochofen erschmolzen und enthält 3 bis 5 Proc. Kohlenstoff. Nach der Umschmelzung heisst es Gusseisen (cast iron) oder Metall (metal). Spiegeleisen (spiegel iron) ist Roheisen mit 5 bis 15 Proc. Mangan, Stabeisen (bar iron), auch Schmied-eisen (wrought iron) genannt, ist Roheisen, welches umgeschmolzen und fast seines ganzen Kohlenstoffgehaltes im Puddel- oder einem ähnlichen analogen Process beraubt worden ist; die schwammige Masse oder der Eisenballen wird in einen Stab gehämmert oder gewalzt, der für den Sheffielder Handel 3 Zoll (76,2 Millim.)

breit, $\frac{5}{8}$ Zoll (15.9 Millim.) dick und 6 bis 12 Fuss lang. Der Puddelstahl (puddled steel) ist genau dasselbe wie Stabeisen mit Ausnahme, dass der Puddelprocess eingestellt wird, so dass der Kohlenstoff aus dem Roheisen entfernt ist. Zwischen Stabeisen und dem härtesten Puddelstahl auch eine Anzahl Zwischenstufen bestehen und die Festsetzung eines genauen Prozentsatzes für Kohlenstoffgehalt zu den Dingen der Unmöglichkeit geht. Alle in Wasser härtbaren gepuddelten Stäbe mit Puddelstahl oder härtbaren mit Stabeisen zu bezeichnen. Diese Lücke füllt man mit dem Cementstahl aus, indem man Kohlenstoff zusammen. Cementstahl (blister steel) ist Stabeisen, welches im Cementofen in Stahl umgewandelt worden ist und dessen Kohlenstoffgehalt zwischen 0.5 und 1.5 Proc. schwankt. Es gibt natürlich eine Anzahl von Härtegraden zwischen den „harten und weichen Härtegraden“, welche sechs unter folgenden Namen vertreten:

		Kohlenstoff
Nr. 1. Federstahl (spring heat)	1 1/2	1 1/2
.. 2. Handelsstahl (country heat)	3	3
.. 3. Schweissstahl (single-shear heat)	3 1/2	3 1/2
.. 4. Doppelschweissstahl (double-shear heat)	1	1
.. 5. Werkzeugstahl (steel-trough heat)	1 1/2	1 1/2
.. 6. Feilenstahl (melting heat)	1 1/2	1 1/2

Stabstahl (bar steel) ist Cementstahl, welcher auf seine Form durch Anschmieden oder Walzen gebracht worden ist. Schweissstahl wird durch Zusammenschweissen von einem halben Dutzend Cementstäben gefertigt. Nur solche Stäbe werden dabei gewählt, bei denen der Umwandlungsprocess so weit getrieben ist, dass die Aussenfläche des Stabes Stahl und der Kern Eisen ist. Wenn dieselben zusammengeschweisst und auf kleine Dicken herunterschmiedet oder gewalzt werden, so ist das entstehende Produkt ein mechanisches Gemenge von Eisen und Stahl, welches grosse Zähigkeit mit der Fähigkeit, eine mässig harte Schneidekante zu erwerben, besitzt und für bestimmte Sorten von Messern grosse Verwendung findet. Doppelschweissstahl entsteht durch Herunterarbeiten des Handelsstahls auf passende Grössen und nochmaligem Zusammenschweissen der Stäbe, wodurch das Gemenge inniger wird. Gussstahl ist Stahl, welcher in einem Tiegel (crucible) umgeschmolzen und in eine Coquille (mould) umgegossen worden ist und dadurch ein Block (ingot) geworden ist, welcher hernach auf die verlangte Stärke heruntergewalzt oder gehämmert wird. Sie werden in verschiedenen Härtegraden (temper) dargestellt, welche im Kohlenstoffgehalt von 0.75 oder weniger bis 1.5 Proc. schwanken.

Zur Erzielung der Härtegrade ist am besten, in den Schmelztiegel Cementstahl von genau dem gewünschten Härtegrad einzufüllen: je gleichmässiger die Umwandlung und je sorgfältiger die Auswahl und Zurückweisung härterer oder weicherer und verdorbener Stäbe war, um so besser. Sorgfältig ausgewählter Cementstahl liefert einen Gussstahl, welcher die grösste Härte mit der höchsten Elasticität nach erfolgter Härtung verbindet. Für einzelne Zwecke ist es vor allem wichtig, dass die aus den Blöcken hergestellten Stäbe gesund (sound) sind, d. h. also, dass in den Blöcken keine Blasenlöcher „honeycombs“ waren; bei anderen ist die Schweissbarkeit die unerlässliche Bedingung; bei anderen wieder ist die Neigung zum Springen bei der Härtung in Wasser zu vermeiden, oder der Stahl wird überhaupt nicht gehärtet, sondern muss in ungehärtetem Zustande möglichst hart und zähe sein. In allen diesen Fällen muss die Fabrikationsmethode der Verwendungsart angepasst werden.

Man kann ferner, um denselben Kohlenstoffgehalt zu erzielen, entweder zerschnittenes Schmiedeeisen in den Tiegel thun und dasselbe mit Holzkohle höherkohlen oder zerstückeltes Roheisen einfüllen und mit Schmiedeeisen herunterkohlen. Für die meisten Zwecke ist am besten, die Cementstähle etwas härter, als der zu erzielende Härtegrad sein soll, zu nehmen und sie durch den Zusatz von etwas Stahlschrott um ein geringes herunterzukohlen. Bessemer- und Siemensstahl kommen nicht in Betracht.

Der Umwandlungs- oder Cementirungsprocess wird in dem Cementirofen vorgenommen. Derselbe besteht aus zwei nebeneinanderliegenden Steinkästen, einfach Kisten (converting pots) genannt, von je 1,22 Meter Breite und Tiefe und 3,66 Meter Länge, mit Unterfeuerung, welche den Zutritt der Wärme um die ganze Kiste herum gestatten. Diese Kisten werden aus Blöcken von besonderen, in der Nähe Sheffield's gefundenen feuerfesten Steinen aufgebaut, welche nicht reissen, wenn man langsam anheizt. Die Blöcke werden mit einem aus gemahlenem feuerfesten Thon bereiteten Mörtel gemauert. Ueber den zwei Kisten ist ein Gewölbe aus feuerfesten Ziegeln aufgemauert, während das Ganze mit gewöhnlichen Ziegeln ummauert ist, um die Ausstrahlung der Hitze möglichst zu vermeiden. — Auf dem Boden jeder Kiste wird eine Lage zerkleinerter Holzkohle ausgebreitet, hierauf wird eine Reihe von Eisenstäben gelegt, diese wieder mit Kohle belegt, worauf eine zweite Lage Eisen folgt u. s. w., bis die Kiste mit abwechselnden Lagen von Holzkohle und Eisen gefüllt ist; dann wird sie sorgfältig geschlossen mit einer dicken Lage von Schleifsteinstaub (wheel-swarf), welche sich als Schlamm in den Trögen der in Sheffield vorhandenen Schleifsteine ansammelt und daher aus dem Abrieb derselben, vermischt mit feinstem Stahlstaub, besteht. Diese Masse ist gegen anhaltende Hitze ungemein widerstandsfähig und schliesst die Kiste luftdicht ab. Um den Fortschritt des Processes beobachten zu können und den Zeitpunkt zu bestimmen, in dem man die Feuer ausgehen lassen kann, lässt man zwei oder drei Eisenstäbe aus besonders angebrachten Löchern vorstehen. Dieselben, tap bars benannt, werden gegen Ende des Processes herausgezogen und untersucht; an der Stelle, wo sie aus der Kiste hervorragen, werden sie mit weisser Asche abgedichtet, um die Luft von dem Eintritt in das Kisteninnere abzuhalten. Die mit den abwechselnden Lagen von Eisen und Holzkohle gefüllten und luftdicht verschlossenen Cementirkisten werden langsam bis auf Weissglut gebracht und auf dieser Temperatur eine Woche lang oder länger erhalten, je nach dem gewünschten Kohlungsgrad. Eine weitere Woche geht über die Abkühlung hin, welche sehr langsam geschehen muss, um die Kisten vor dem Zerspringen zu bewahren; dann wird der Deckel entfernt und die Stäbe, als Cementstahl oder Blasenstahl (blister steel) herausgenommen. Der Name Blasenstahl rührt von den Blasen her, mit denen die Oberfläche nach Ablauf des Processes bedeckt ist. Etwas von der Holzkohle ist verbrannt, ein beträchtlicher Theil bleibt jedoch zurück und wird unverändert herausgenommen.

Die Stäbe waren anfänglich reines oder nahezu reines Eisen, welches nur 0,25 oder weniger Procent Kohlenstoff enthielt, in seiner Structur sehnig war und eine doppelte Biegung ohne Bruch vertrug. Nach dem Umwandlungsprocess ist es eine Eisenkohlenstoffverbindung mit 0,5 bis 1,5 Proc. Kohlenstoff je nach der Dauer und dem Hitzegrad des Ofens. Die Stäbe sind nunmehr mehr oder minder krystallinisch und können durch einen leichten Hammerschlag zerbrochen werden. — Die in Sheffield gebräuchlichen Cementiröfen wechseln in der Grösse, einige fassen bis 30, andere nicht mehr als 15 Tonnen. Das Eisen nimmt um ein geringes an Gewicht zu. Während des Umwandlungsprocesses wird zunächst die Aussenseite des Schmiedeeisenstabs in Stahl verwandelt, und in Federstahlhitze bleibt der Kern Eisen, obgleich an der Bruchstelle die Eisenkrystalle an Glanz eingebüsst haben. Bei der Handelsstahlhitze muss dieser Glanz noch mehr verschwunden sein und müssen die Stahlkrystalle an den Kanten entschiedener auftreten. In der Schweissstahlhitze zeigt der Bruch mehr Stahl an der Aussenseite und weniger Eisen im Kern, im Doppelschweissstahl ist beides in ungefähr gleichem Verhältniss vertreten. Es ist wichtig, dass der Uebergang vom einen zum andern möglichst allmählich stattfindet; ist die Grenzlinie scharf gezeichnet, so ist der Cementirprocess zu rasch betrieben worden. Solche Stäbe werden als „flushed bars“ bezeichnet. In der Werkzeugstahlhitze müssen im Bruche alle Spuren von Eisen verschwunden, jedoch die Stahlkrystalle klein sein. Eine kurze Zeit länger im Ofen gibt Feilenstahl, dessen Krystalle gross sind und in Ausnahmefällen sogar Rauten bilden, welche quer über den Stab reichen.

Die Schmelztiegel bestehen aus einer Mischung von Burton- und Stannington-Thon, dem bisweilen noch Stourbridge-Thon und, falls sie besonders hoher Hitze widerstehen sollen, Porzellanerde von Devonshire zugesetzt wird. Ferner wird eine geringe Menge von zerriebenem Koks und gemahlenen alten Tiegeln beigethan. Besondere Sorgfalt wird auf vollkommene Pulverisirung und Mischung gelegt. Die Tiegel werden in einer eisernen Form mittels eines hölzernen Kerns geformt und dann langsam am Kamin getrocknet; in der Nacht vor ihrem Gebrauch werden sie bis zu Dunkelrothglut erhitzt, das sog. Vorglühen der Tiegel. Die Tiegelfabrikation bildet einen höchst wichtigen Zweig zur Darstellung besten Gussstahles, da es unmöglich ist, guten Gussstahl zu erzeugen, wenn die Tiegel mangelhaft sind. Jeder Tiegel hält einen Tag, er wird dreimal gebraucht, wobei er 22,7, bzw. 20 und 17,2 Kilogrm. Stahl enthält. Das Gewicht jeder einzelnen Ladung wird verringert, um die Oberfläche des geschmolzenen Metalls jeweilig in verschiedener Höhe des Tiegels zu legen, da die sich an der Oberfläche ansammelnde Schlacke auf die Kieselsäure des Tiegels zersetzend einwirkt und derselbe daher dort angefressen wird und an Stärke verliert. — Die Stahlstäbe werden zunächst sorgfältig in der verlangten Härte ausgewählt und dabei alle verglasten oder verbrannten Stäbe verworfen, dann werden sie in kleine Stücke zerbrochen, gewogen und durch einen blechernen Trichter in den

Tiegel eingefüllt, welcher bereits im Schmelzofen eingebracht ist. Der Deckel wird dann sorgsam geschlossen und der Ofen ganz mit Koks aufgefüllt. Der Hitzegrad, den der Ofen erreichen darf, wird durch den Arbeiter, der die Ofen bedient, den sog. puller out, sorgfältig regulirt, indem er einen feuerfesten Ziegel bei zu starker Hitze in den Fuchskanal und bei zu geringer Hitze in den Gewölbekanal legt. Der Oberschmelzer besichtigt von Zeit zu Zeit die Tiegel, gibt dem Ofenarbeiter passende Instructionen und bestimmt den Zeitpunkt, wann die Gare eingetreten ist. Der Arbeiter hüllt sich dann in Kleidung aus Sackleinen, die stark angefeuchtet wird, und hebt die Tiegel aus dem Schacht auf die Hüttensohle. Dann wird sofort der Deckel mit einem Paar besonderer Zangen abgenommen und die Schlacke von dem geschmolzenen Stahl abgeräumt, der sodann in eine gusseiserne, aus zwei Hälften gebildete und fest zusammengekeilte Form vergossen wird. Das Innere derselben wird vorher mit Kohlentheerruss überzogen, um den Block vor dem Anhaften an den Wänden zu bewahren.

Geräth zufällig ein Koksstückchen in den Tiegel, so gewinnt der Bruch ein glänzendes Ansehen, während das Stück unter dem Hammer warmbrüchig ist. Ist der Stahl nicht lange genug im Feuer gewesen oder ist er zu heiss vergossen worden, so erhält man Blöcke voller Blasenlöcher. Ist der Stahl übergar gewesen, so sieht der Bruch verbrannt aus und wenn der Block auch gesund ist, so wird er doch Brüchig sein oder keine Festigkeit besitzen. Wenn der geschmolzene Stahl vor dem Guss abgekühlt war, so erscheint der Bruch matt in der Farbe und voll von kleinen Blasen.

Alle Blöcke mit 1 Proc. Kohlenstoff oder mehr besitzen bei richtig erfolgter Schmelzung einen Langertrichter von 8 bis 12 Centim. Tiefe; nach erfolgter Abkühlung muss der davon in Mitleidenschaft gezogene obere Theil des Blocks soweit abgehauen werden, bis der Bruch gänzlich gesund ist, und zwar muss die Prüfung der Bruchstelle erfolgen, bevor sie angerostet ist. Blöcke schlechter Schmelzung müssen dabei ausgeschieden werden; ferner muss dabei der Kohlenstoffgehalt jeden Blockes festgestellt und darauf bezeichnet werden. Ein erfahrenes Auge kann den Kohlenstoff-Procentsatz nach dem Aussehen des Bruchs mit einer geradezu wunderbaren Genauigkeit abschätzen; zwischen 1 u. 1,5 Proc. ist jedes Zehntel-Proc. scharf gekennzeichnet, so dass z. B. der Unterschied zwischen 1,3 und 1,35 Proc. nach dem Aussehen festgestellt werden kann.

Um den Gussstahlblock auf die vom Abnehmer gewünschte Form zu bringen, muss er wieder erhitzt und in entsprechender Hitze heruntergewalzt oder gehämmert werden. Hierbei muss sorgfältig Acht gegeben werden, damit der Stahl nicht verbrennt oder überhitzt wird und muss zur Verhütung dessen der halb verarbeitete Stahl ständig im Feuer rund gedreht und Sand und Borax darauf gestreut werden. Manchmal ist es nothwendig, der Oberfläche des Stabes, nachdem er zum ersten Male ge-

hämmer wurde, eine Schweisshitze zu geben, um die hier und dort auf der Oberfläche zerstreuten Blasenlöcher zu schliessen. Es ist namentlich bei grossen Blöcken sehr wichtig, dass sie nicht gehämmer werden, bevor sie durch und durch erhitzt oder durchweicht sind, und von derselben Wichtigkeit ist es für alle Blöcke, dass sie zur Durchweichung nicht zu lange im Feuer, namentlich nicht in solchem ohne Flamme, liegen. Die Wirkung des Hämmerns äussert sich in der Hervorbringung sehr kleiner Krystalle, wodurch die Qualität erheblich verbessert, gleichzeitig aber auch verschiedenen Gefahren ausgesetzt wird, so dass dabei erfahrene Arbeiter und besondere maschinelle Vorrichtungen erforderlich sind. Selten gelingt es einem Arbeiter, sich in mehreren Abtheilungen einzuarbeiten, und da ferner zu häufiger Wechsel der Ambosbahnen oder Walzen mit empfindlichem Nachtheil verknüpft ist, so können diese Prozesse nicht vortheilhaft in kleinen Produktionen durchgeführt werden, wieder einer der Gründe für die Lokalisierung der Stahlindustrie an einem einzigen Platze.

Nächst der Qualität — worunter der Procentsatz an Phosphor, Schwefel u. s. w. in Verbindung mit einigen dunklen Krystallisationserscheinungen — ist der wichtigste Punkt der Härtegrad (temper) oder Kohlenstoff-Procentsatz. Für gewisse Zwecke ist thatsächlich der Härtegrad wichtiger als die Qualität. Nichts ereignet sich häufiger, als dass Stahl als schlecht in der Qualität verworfen wird, weil er zu einem Zwecke verwandt wurde, für den der Härtegrad nicht passte. Es kann nicht zu oft wiederholt werden, von welcher Wichtigkeit es bei der Bestellung von Stahl ist, den Verwendungszweck anzugeben. — Natürlich ist die Zahl der Härtegrade des Stahls unbegrenzt, am gebräuchlichsten sind die nachstehenden Bezeichnungen: Rasirmesserstahl (razor temper), 1,5 Proc. Kohlenstoff, wird so leicht verbrannt oder überhitzt, dass er nur einem äusserst geschickten Arbeiter übergeben werden darf. Bei geeigneter Erhitzung hält er doppelt so lange wie gewöhnlicher Stahl, der zum Drehen von Hartgusswalzen u. s. w. Verwendung findet. — Sägefeilenstahl (sawfile temper), $1\frac{3}{8}$ Proc. Kohlenstoff, erfordert sorgsame Behandlung und wenn er auch mehr Hitze als der Rasirmesserstahl vertragen kann, so darf er nicht über Kirschröthe hinaus erhitzt werden. — Drehstahl (tool temper), 1,25 Proc. Kohlenstoff. Der beste Härtegrad für Dreh- und Bohrstähle und Hobelmaschinenwerkzeuge in der Hand des gewöhnlichen Arbeiters. Man kann ihn schweissen, aber nur mit der grössten Vorsicht und Geschicklichkeit. — Spindelstahl (spindle temper), $1\frac{1}{8}$ Proc. Kohlenstoff. Ein sehr gebräuchlicher Härtegrad für Fräser, grosse Drehstähle, Schneidekluppen und Gewindeschneider. Beim Schweissen ist grosse Vorsicht anzuwenden. — Meisselstahl (chisel temper), 1 Proc. Kohlenstoff. Ein äusserst nützlicher Härtegrad, da er grosse Zähigkeit im ungehärteten Zustande mit Härtebarkeit bei niedriger Temperatur vereinigt. Er ist daher namentlich für solche Werkzeuge geeignet, wo der ungehärtete Theil Hammerschläge ertragen muss und doch eine harte Schneidekante nothwendig ist, wie z. B. bei

Stemmeisen, Nietenpunzen u. s. w. — Setzmeisselstahl (settemper), $\frac{7}{8}$ Proc. Kohlenstoff. Derselbe ist für solche Werkzeuge geeignet, wo dem ungehärteten Theil die stärkste Beanspruchung zufällt, wie z. B. bei kalter Setzmeisselarbeit mit schweren Hämmern. — Matrizenstahl (die temper), $\frac{3}{4}$ Proc. Kohlenstoff. Der geeignetste Härtegrad dort, wo nur die Oberfläche hart zu sein braucht, und die Widerstandsfähigkeit gegen grossen Druck von Wichtigkeit ist, wie z. B. bei Matrizen. Beide letztangeführten Härtegrade sind leicht schweisbar durch jeden in der Stahlschweissung bewanderten Arbeiter. — Es ist einigermaassen auffällig, dass, trotzdem der Stahl in seiner chemischen Zusammensetzung zwischen Schmied- und Gusseisen liegt, insofern er mehr Kohlenstoff als das eine, und weniger als das andere enthält, seine Eigenschaften gänzlich verschiedene sind. Man kann ihn sowohl dem einen wie dem andern nähern, gewöhnlich wird er indess in einer dritten Metamorphose gebraucht, in deren Annahmefähigkeit gerade der Werth des Stahls liegt. Ausgeglühter Stahl hat die Eigenschaften des Bleies; da er weich und streckbar ist; harter Stahl ist wie Glas hart und brüchig; angelassener Stahl ist wie Fischbein gleichzeitig hart und elastisch. Die chemische Aenderung, die der Stahl hierbei durchmacht, ist noch nicht entdeckt worden, so dass wir auf die geheimnissvollen und unbekannten Krystallisationsgesetze zurückgreifen müssen. Die Wirkung kann nicht allein aus der durch die Zusammenziehung des Stahls bei plötzlicher Abkühlung verursachten Zunahme der Dichtigkeit herrühren, da das spec. Gewicht von gehärtetem Stahl geringer als das von ungehärtetem Stahl ist. Bekanntlich dehnt Stahl sich bei der Erwärmung aus und nimmt bei langsamer Abkühlung seine ursprüngliche Grösse wieder an; wird er dagegen plötzlich abgekühlt, — das einzige zur Hervorrufung der Härtung bekannte Mittel, — so erreicht er trotz erheblicher Zusammenziehung nicht ganz seinen früheren Rauminhalt.

Sind nun die Fabrikationseinzelheiten des Gussstahls bereits sehr verwickelter Natur, so steigern sich die Schwierigkeiten bei seiner Verwendung ganz erheblich. Es ist unmöglich, für jedes einzelne der Tausende Werkzeuge, die aus Stahl gefertigt werden, zutreffende Gesetze aufzustellen. Jedes Werkzeug verlangt einen bestimmten Härtegrad und besteht die Lösung der Aufgabe darin, mit der Hervorrufung desselben die höchste jeweilig erreichbare Zähigkeit zu vereinigen. Zur Lösung dieser Aufgabe muss man zunächst den Stahl bei seiner Verarbeitung auf die erforderliche Form vor dem Schmieden möglichst wenig erhitzen und bei dem Schmieden möglichst stark hämmern. Der grösste Fehler, den man begehen kann, besteht darin, den Stahl mehr als nothwendig zu erhitzen. Durch zu starke Erhitzung wird der Stahl grobkörnig; seine seidenartige Textur geht verloren und kann nur durch Hämmern oder plötzliche Abkühlung wieder erworben werden. Wenn die Temperatur über einen gewissen Punkt hinausgeht, so wird der Stahl „verbrannt“; wenn man dann durch Hämmern das frühere feine Korn wieder herstellen wollte, würde man das Stück für das betreffende Werk-

zeug zu erheblich reduciren müssen, so dass man den Stahl verwerfen muss. Ebenso ist Ueberhitzung die Grundursache für das Eintreten der Sprünge im Wasser. Einer der Hauptgründe, warum für gewisse Zwecke eine bessere Stahlqualität verlangt wird, ist der, dass diese weniger unter grösserer Erhitzung leidet und ein öfteres Erhitzen vertragen kann als geringere Qualitäten. Beim Erhitzen des Stahls muss das glückliche Mittel zwischen zu viel und zu wenig getroffen werden; der Grad und die Dauer der Erhitzung müssen dabei sorgsam beachtet werden. — Einige Werkzeuge, wie Fräser, Feilen u. s. w. müssen, nachdem sie auf die richtige Form geschmiedet worden sind, mit Zähnen versehen werden. Zur erfolgreichen Durchführung letztgenannter Arbeit muss man den Stahl, der durch das Hämmern so hart geworden ist, dass das Einschneiden der Zähne nicht oder kaum möglich ist, vorher ausglühen. Dies geschieht, indem man den Stahl so sorgfältig wie vorher erhitzt und ihn dann möglichst langsam abkühlen lässt. Viele Werkzeuge brauchen nur auf einem geringen Theil ihrer Oberfläche gehärtet zu sein und ist es ferner wichtig, dass die ungehärteten Theile möglichst hohe Zähigkeit besitzen. Der Process des Ausglühens oder langsamen Abkühlens verleiht dem Stahl grobes Korn und Dehnbarkeit. — Der letzte Process in der Fabrikation von Stahlgegenständen, wo die unschätzbare Eigenschaft, die den Stahl von Schmied- oder Gusseisen unterscheidet, zur Geltung gelangt, ist der doppelte Process des Härtens und Anlassens. Hierbei muss der Stahl aber wiederum die Gefahren des Feuers durchlaufen und zwar treten dieselben diesmal in erhöhtem Maassstabe auf. Das Stück ist fertig geschmiedet und besitzt die richtige endgültige Form, so dass eine etwa entstehende Beschädigung durch Hämmerung nicht wieder gut gemacht werden kann. Man muss daher bei der Erwärmung mit doppelter Sorgfalt vorgehen, damit die Temperatur nicht den zur Erreichung des gewünschten Härtegrades nothwendigen Punkt überschreite. Der zu härtende Theil muss durch und durch und gleichmässig erhitzt werden, darf aber keinesfalls überhitzt werden. Ferner muss die Fertigstellung des Werkzeuges, d. h. die Abkühlung im Wasser, auf einem Male geschehen, damit der Bruch feinkörnig und seidenartig werde; ist dies nicht eingetreten, sondern zeigt die Bruchstelle eine grobkörnige und matte Farbe, so ist die aufgewandte Arbeit umsonst gewesen und kann das Stück auf den Abfallhaufen geworfen werden. Die bei jeder Art von Werkzeug speciell bestehenden Gefahren müssen durch Erfahrung gelernt werden. Einige Werkzeuge verziehen sich, wenn sie nicht in ganz bestimmter Weise in das Wasser getaucht werden; während von Werkzeugen einer Form das Wasser wie von einem Messer durchschnitten werden muss, muss es von solchen anderer Form dolchstichartig getroffen werden, andere Werkzeuge müssen in einer gesättigten Salzlösung, die möglichst alt sein soll, gehärtet werden, wieder andere werden am besten unter fliessendem Wasser gehärtet. Die meisten Werkzeuge zeigen Neigung zum Springen, wenn sie aus dem Wasser genommen werden, ehe sie ganz kalt sind. Wo nur die Kante des Werk-

zeuges gehärtet wird, soll man dafür Sorge tragen, sie im Wasser auf und ab zu bewegen, damit der Wasserspiegel gegen das Werkzeug wechselt, wenn man nicht die Gefahr des Abspringens an der Berührungsstelle des Wassers heraufbeschwören will. Stahl zieht sich beim Härten zusammen und zwar dort, wo er schnell abgekühlt wird, in anderem Maassstabe als an den langsam gekühlten Theilen. Wenn der gehärtete Theil plötzlich von dem weichen absetzt, so wird an der Scheidegrenze eine gefährliche Spannung hervorgerufen, welche Anlass zum Springen gibt, und thut man daher gut, die Spannung auf einer möglichst grossen Fläche zu vertheilen. Bei einigen Werkzeugen, durch deren Form ein grosser Unterschied in der Abkühlung der verschiedenen Theile bedingt wird, ist es mitunter angebracht, in die massiveren Theile Löcher zu bohren, falls sie das Werkzeug, bei seiner Verwendung nicht beeinträchtigen, Löcher, die weder Zweck haben noch zur Zierde dienen, sondern lediglich zur Egalisirung der Abkühlungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Theilen dienen sollen, damit dergestalt die Spannung sich mehr vertheilt und so die Gefahr des Springens geringer wird. — Die Wassersprünge können aus so vielen Ursachen entstehen, dass es häufig schwierig ist, dieselbe zu ermitteln. Die gewöhnlichste Ursache besteht in Ueberhitzung des Stahls bei dem einen oder andern Process, den er durchzumachen hat. Eine zweite Ursache kann in Ueberschmelzen, d. i. wenn man den Stahl zu lange kochen lässt, liegen, da dadurch zu viel von der eingeschlossenen Kohlensäure ausgeschieden wird, ein Fehler, der durch Aengstlichkeit seitens des Fabrikanten wegen Vermeidung von blasenreichen Blöcken hervorgerufen wird. Eine dritte Ursache ist zu hoher Zusatz von Mangan, der aus ähnlichem Grund geschehen sein mag. Eine vierte Ursache mag in zu geringem Kohlenstoffgehalte zu suchen sein, eine der gewöhnlichsten Ursachen bei Wassersprüngen von Feilen, während in anderen Fällen zu viel Kohlenstoff dieselbe Wirkung äussert. Eine fünfte Ursache ist vielleicht die Gegenwart von Phosphor im Stahl. Nichts ist so theuer als billiger Stahl. Es liegt auf der Hand, dass es besser gewirthschaftet ist, für 5 Mark Arbeitslöhne auf ein Stahlstück im Preise von 1 Mark zu verwenden, um daraus ein Werkzeug von einer Woche Dauer herzustellen, als mit denselben Löhnen aus einem Stahlstück von 75 Pfennigen ein Werkzeug zu machen, welches nur einen Tag hält. Der von grossen Consumenten zum Einkauf ihres besten Werkzeugstahls beliebte Weg der Submission bewirkt vielfach gerade das Gegentheil von dem, was man bei seinem Betreten bezweckte, da durch Verminderung des Preises und Verschlechterung der Qualität das entsprechende Arbeitsconto gegen das Stahlconto auffallend höher sein wird und man nur am Pfennig sparte, während man die Mark wegwarf. Es wird von einer grossen Anzahl von Fabrikanten gewohnheitsgemäss „bester“ Gussstahl zum Preise von 800 bis 900 Mark die Tonne angeboten, ein Angebot, dem der Betrug auf der Stirn geschrieben steht.

Der Culminationspunkt in der Werkzeugfabrikation, der Schlussprocess, der dem Stahl seine werthvollsten, von keinem andern Metall

getheilten Eigenschaften verleiht, ist das Anlassen (tempering). Der Stahl war zuerst Blei und wurde dann durch das Härten in Glas verwandelt: ein ungehärtetes Messer biegt sich wie Schmiedeeisen, ein gehärtetes bricht wie Gusseisen. Es fehlt die Elasticität des Fischbeins, die durch das Anlassen bewirkt wird. — Wenn ein Stück gehärteten Stahls schwach erhitzt und dann abgekühlt, d. h. angelassen wird, so geht es plötzlich aus Glas in Fischbein über. Glücklicherweise ändert das Metall gleichzeitig auch seine Farbe, so dass der Arbeiter nach derselben den Härtegrad beurtheilen und dem Werkzeug den für den speciellen Zweck geeigneten verleihen kann. Der Stahl durchgeht beim Anlassen nacheinander die Farbenscala: gelb, golden, braun, roth, violet und blau. Natürlich geht der Uebergang von einer Farbe zur andern allmählich vor sich, so dass die Farbenzahl eigentlich eine unendliche ist und die vorgenannten 6 Farben nur die Hauptphasen der Erscheinung vorstellen. — Man darf nicht vergessen, dass die Elasticität beim Anlassen des Stahls auf Kosten der Härte erworben wird; man nimmt an, dass man das Maximum von gleichzeitiger Elasticität und Härte durch Anlassen bis zu strohgelber Farbe erreicht. Bei dem Anlassen muss die Eigenschaft, die für das betreffende Werkzeug die wesentlichste ist, Berücksichtigung finden: ein Drehstahl muss z. B. sehr hart sein und wird derselbe deshalb so heiss aus dem Wasser genommen, dass er kaum Farbe annimmt, während eine Feder sehr elastisch sein muss und deshalb blau angelassen wird. Die Härtung in Oel ist für gewisse Werkzeuge von besonderem Werth und scheint es, als ob man mit demselben in einem Process den Uebergang von Blei in Fischbein ohne die Zwischenstufe des Glases bewirken kann. Es ist leider noch keine wissenschaftliche Erklärung für die bei dem Härten und Anlassen des Stahls eintretenden Veränderungen vorhanden, das einzige, was bisher daher darüber geschrieben ist, läuft auf unbefriedigende Erklärungen über moleculare Umgestaltungen und krystallinische Aenderungen hinaus. — Es hat von je als süsser Traum den Stahlfabrikanten in Sheffield vorgeschwebt, irgend eine Substanz aufzufinden, mittels deren man gewöhnlichen Gussstahl in besten Gussstahl umzuwandeln vermöchte. Von den Stoffen, die bei der Schmelzung des Stahles Verwendung finden, ist am gebräuchlichsten ein Zuschlag von Braunstein in Mischung mit etwas geriebener Holzkohle; gewöhnliches Salz, Steinsalz, Salmiak, chrom- oder blausaures Kali, sogar gemahlener Flussspath und Glas; Mangan, als Spiegeleisen oder als Ferromangan, hat einen entschiedenen Einfluss auf den Stahl. Dasselbe verhindert die Bildung von Blasenlöchern im Block und erhöht die Schweissbarkeit des Stahls; es verleiht dem Stahl grössere Zähigkeit in der Wärme, so dass man ihn höher erhitzen kann, ohne dass er unter dem Hammerschlag oder dem Walzendruck zerspringt, es muss jedoch mit Vorsicht gebraucht werden, da es zweifellos die Brüchigkeit des Stahls erhöht und die Neigung zum Springen im Wasser befördert, wenn man es im Schmelztiegel zusetzt, statt für sein ursprüngliches Vorhandensein im Eisen Sorge zu tragen.

Silicium ist gefährlicher, es veranlasst den Stahl, in kleineren Krystallen zu krystallisiren, und erhöht die Politurfähigkeit und die Dichte des Metalls wesentlich, macht dasselbe aber brüchig. Wolfram, welches als Metalllegirung zugefügt wird, wird in grossem Umfange zur Fabrikation einer besonderen Stahlart, des sogenannten Mushetstahls gebraucht; derselbe wird bisweilen so hart hergestellt, dass er nicht mehr gehärtet zu werden braucht. Er wird namentlich zu Drehstählen genommen, die infolge des Umstandes, dass ihre Härte durch Wärme nicht beeinflusst wird, höhere Geschwindigkeiten, als sonst üblich, vertragen können. Der dergestalt erzeugte Stahl ist der feinkörnigste, den man erzeugen kann, er ist aber so hart, dass er nur durch ganz besonders geschickte Leute verarbeitet werden kann. Chrom wird mitunter an Stelle des Wolframs genommen, auch soll Titan Verwendung finden.

Den grossen Werth, den Seebohm auf das Dannemoraeisen zur Stahlbereitung legt, führt Snelus auf die fast vollkommene Abwesenheit von Phosphor zurück, wie sie kein zweites Material aufzuweisen habe. Er, wie auch J. L. Bell sprechen sich ebenfalls für die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins des Mangans im Eisen in zwei verschiedenen Formen aus. Bei dem über die Unzulänglichkeit der heutigen Chemie gefällten Urtheil solle man bedenken, dass ihre Anwendung auf die Stahlbereitung noch jung sei, es sei aber mit Sicherheit anzunehmen, dass sie dabei täglich grössere Dienste leisten werde. Zum Beweise dieser Behauptung führte er als Beispiel an, dass durch Einführung einer neuen Untersuchungsmethode die Thatsache aufgedeckt worden sei, dass bei einer gewissen Eisensorte Rothbruch durch die Anwesenheit von eingeschlossenem Sauerstoff hervorgerufen werde, eine Erscheinung, auf die Parry zuerst hingewiesen hat.

L. Brink¹⁾ beschreibt die Herstellung der Verbund- (Compound-) Panzerplatten. Darnach ist es am vortheilhaftesten, wenn die Dicke der Stahllage $\frac{1}{3}$ der ganzen Dicke der Platte beträgt. Zum Aufguss auf die Eisenplatten verwendet man bei der Erzeugung von Compoundpanzerplatten Stahl, der 0,5 bis 0,9 Proc. Kohlenstoff enthält. Man ist der Ansicht, dass, je härter der Stahl ist, desto besser die Panzerplatte wird, obschon andererseits mit der Härte die Schwierigkeiten bei dem Auswalzen und Biegen der Platte sich steigern. Wahrscheinlich sollte die Härte der Stahllage auch noch in einem gewissen Verhältnisse zu der absoluten Dicke derselben stehen, bei sehr dicken Panzerplatten soll die Stahllage weniger als $\frac{1}{3}$ der ganzen Plattendicke betragen, der Stahl aber um so viel härter sein. — Aus den Erprobungen in Preussen hat man entnommen, dass eine Compound-Panzerplatte, deren Stahllage nur 0,4 Proc. Kohlenstoff enthielt, gegen eine gute Panzerplatte aus Eisen keinen Vorzug besass; wenn der Kohlenstoffgehalt des Stahles auf 0,5 Proc. stieg, so erwies sich die Platte um 12 Proc. bis um 15 Proc. besser als eine gute Eisenplatte, und bei 0,6 Proc. Kohlenstoffgehalt des

1) Stahl und Eisen 1885 S. 61 u. *131.

Stahles erzielte man ganz vorzügliche Resultate. Aus dem Vergleiche der Resultate der Erprobungen verschiedener Compound-Panzerplatten englischer Fabriken mit den Stahlplatten der Werke zu Creuzot, zu welchen stets Stahl von 0,43 Proc. Kohlenstoffgehalt genommen wird, lässt sich schliessen, dass das Eindringen der Geschosse in die Compoundplatten nur dann geringer war als das Eindringen in die ganz aus Stahl erzeugten Platten, wenn der Kohlenstoffgehalt der Stahllage mindestens 0.7 Proc. war. Nachstehend die Zusammensetzung des Stahles einiger Verbund-Panzerplatten :

	C	Si	Mn	P	S	Cu
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
1.	0,573	0,173	0,617	0,054	0,046	0,026
2.	0.97	—	—	—	—	—
3.	0,842	0,330	2,060	0,093	0,060	0
4.	0.75	0,181	1,450	0,063	0,052	0
5.	0.66	0,10	0,93	0,03	0,05	0,02
6.	0,62	0,12	0,90	0,20	0,30	0,02

1. Mittleres Resultat, als Ergebniss der Analyse von Probestücken, entnommen mehreren von Cammell gelieferten und i. J. 1882 in Preussen erprobten Compoundplatten, die vorzügliche Resultate ergeben haben.

Compound-Panzerplatten von Cammell & Cie.

2. 305 Millim.-Platte, im October 1882 in St. Petersburg erprobt.
3. 252 Millim.-Panzerplatte, im Februar 1882 in Portsmouth erprobt.
4. 252 Millim. dicke, für die preussische Regierung erzeugte Probeplatte.
5. 150 Millim. dicke Platte, Nr. 711 des Panzers der Fregatte Dmitri Donskoi, im März 1883 in Portsmouth erprobt.
6. Eine andere 150 Millim. dicke Platte des Panzers der Fregatte Dmitri Donskoi übernommen.

Zusammensetzung des Eisens englischer Panzerplatten :

Mittleres Ergebniss einiger in Preussen vorgenommenen Analysen

Mittleres Ergebniss der durch Brink vorgenommenen Analysen des Eisens einer Panzerplatte

Kohlenstoff	0,04 Proc.	0,07 Proc.	0,05 Proc.
Silicium	0,117	0,20	
Mangan	0,09	0,10	0,21
Phosphor	0,165	0,17	0,23
Schwefel	0,01	Spuren	

Zusammensetzung des Rohschieneneisens, welches in den Jahren 1879, 1880, 1881 in Kolpino in Russland zur Erzeugung von Panzerplatten Verwendung fand :

	Nr. I	Nr. II	Nr. III
Kohlenstoff	0,07 Proc. und 0,02 Graphit	0,06 Proc.	0,07 Proc. und 0,019 Graphit
Silicium	0,12	0,20	0,15
Mangan	0,09	0,17	0,03
Phosphor	0,12	0,36	0,04
Schwefel	0,02	0,038	Spuren
Arsen	0,106	0,05	Spuren
Kupfer	0,02	0,00	0,07

W. Parker¹⁾ bespricht die Verwendung von dicken Flusseisenblechen für Schiffskessel, — S. Perissé²⁾ die Verwendung des Flusseisens als Constructionsmaterial, namentlich für Bleche.

J. Bauschinger³⁾ untersuchte das Verhalten eiserner Säulen im Feuer.

Bessemerprocess. Um je nach Bedarf die Eisendarstellung nach dem Windfrisch- oder nach dem Herdschmelzverfahren einrichten zu können, hat T. Williamsen in Pollokshields (D. R. P. Nr. 31 236; Engl. P. 1884 Nr. 6082) eine Bessemerbirne mit Siemens'schen Wärmespeichern in Verbindung gebracht. Wie aus Fig. 13 zu

Fig. 13.

entnehmen ist, besitzt die Birne sehr weite hohle Tragzapfen *g* und eine verschliessbare Mundöffnung. Die Zapfen münden in je einen Kanal, in welchen die Gas- und Luftzüge zweier Siemens'schen Wärmespeicher ansaufen. Soll nun gebessemeret werden, so lässt man das Gebläse an, so dass die Luft das Metall durchdringt und durch die Wärmespeicher oder durch den Birnenhals abzieht. Bei dieser Benutzung steht die Birne senkrecht. Will man dagegen den Apparat zum Herdschmelz-

processe anwenden, so legt man die Birne wagerecht, was, da die Tragezapfen auf Rollen laufen, möglich ist, und lässt heisse Gase und Luft aus den Wärmespeichern über das Metallbad streichen. Die Fuge zwischen den Tragzapfen und den Kanälen nach den Wärmespeichern ist durch Wasserkasten gekühlt.

B. Versen in Dortmund (*D. R. P. Nr. 30 634) beschreibt eine Vorrichtung zur Herstellung der Böden von Bessemerbirnen mit Maschinen.

J. Beasley in Hensworth (Engl. P. 1882 Nr. 2820) empfiehlt als Birnenfutter ein Gemisch aus 25 Th. Kalk, 2 Th. Kochsalz und 5 bis 10 Th. verdünnter Salzsäure.

B. Wittman in Pittsburg (Am. P. Nr. 318 067) will zur Abscheidung des beim Bessemerprocesse gebildeten Eisenoxydes nach beendeter Oxydation des Siliciums noch Kieselsäure zusetzen.

1) Stahl und Eisen 1885 S. 255.

2) Stahl und Eisen 1884 S. 728.

3) Dngl. polyt. Journ. 256 S. 326.

Witherow (Am. P. Nr. 314 504) will während des Blasens die gebildete Schlacke allmählich entfernen.

G. Lander (Am. P. Nr. 315 150) bläst bis zur Entkohlung, lässt dann von demselben geschmolzenen Eisen nachfliessen und bläst bis das Silicium entfernt ist, um so den erforderlichen Kohlenstoffgehalt zu erhalten.

R. Forsyth¹⁾ beschreibt das Bessemerverfahren in Chicago.

Wenn beim Bessemerprocess nach J. Giers in Middlesbrough (Engl. P. 1884 Nr. 6484) das gewöhnliche Blasen vorbei ist, so wird Kohlenoxyd oder eine Mischung von Kohlenoxyd und Stickstoff durch das geschmolzene Metall durchgeblasen. Dies wird fortgesetzt, bis alles Eisenoxyd im Bade durch Kohlenoxyd reducirt ist, wobei die Gase als mechanische Rührvorrichtung wirken, das Metall gründlich umrühren und den Wasserstoff entfernen. Spiegel oder Ferromangan kann vor- oder nachher zugesetzt werden. Ein starkes, mit Blechmantel und feuerfester Fütterung versehenes Gefäss *A* (Fig. 14 und 15) ist in der Hauptwindleitung *F* zwischen der Gebläsemaschine und dem Converter eingeschaltet; *B* ist ein grosser Rost, der mit einer hohen Holzkohlen-

Fig. 14.

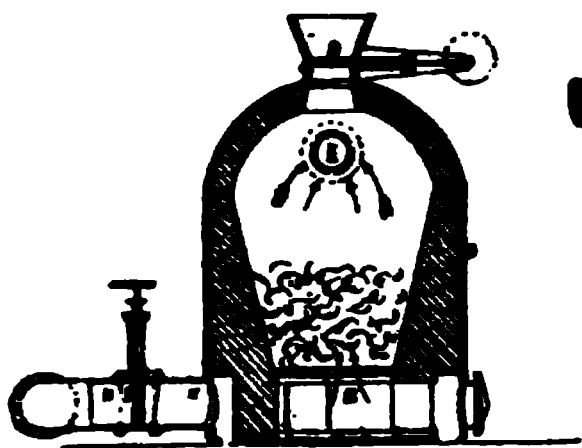
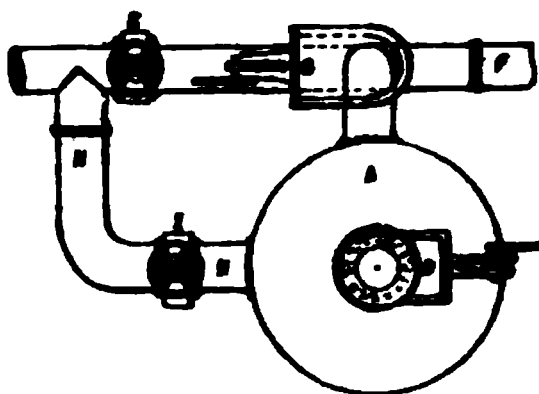


Fig. 15.



schicht bedeckt wird. Oben an dem Gefäss befindet sich eine Oeffnung mit einem Ventil *D*, und darunter bei *E* ein Rohrstutzen, durch welchen die Abströmung nach der Hauptwindleitung stattfindet. Bei *H* nahe an dem Boden des Gefässes liegt das Einströmrrohr, welches durch ein Ventil *I* ebenfalls mit der Windleitung in Verbindung gebracht werden kann. Ferner ist dieselbe mit einem Ventil *G* zwischen den Verbindungsstellen der Röhren *H* und *E* versehen. Während der gewöhnlichen Blasedauer in der Birne bleiben die Ventile in den Leitungen *E* und *H* geschlossen und die Ventile *D* und *G* geöffnet, so dass der Wind direkt nach der Birne Zutritt hat. Ist dieselbe vollendet, so wird der Converter nach unten gekippt, die Ventile *D* und *G* geschlossen und die Ventile in den Leitungen *E* und *H* geöffnet; nachdem dann die Schlacken abgegossen sind, wird die Birne wieder aufgerichtet, worauf der Wind durch die Leitung *H*, durch das Brennmaterial in *A* und durch die Leitung *E* nach der Birne gepresst wird, so dass nur Kohlenoxyd und

1) Rev. univers. 1884 S. 340.

Stickstoff durch das in demselben befindliche Bad durchgeblasen werden. Nachdem die Gase das Gefäß *A* verlassen haben, kann man sie durch einen Wärmespeicherungsapparat gehen lassen, der ihre Temperatur herabmindert; die dort aufgespeicherte Wärme kann dann durch den für die darauffolgende Hitze nothwendigen Wind wieder aufgenommen werden, indem man dergestalt bei dem Beginne eines jeden Satzes die Wärme verwerthet, welche bei dem vorhergehenden Satz durch die Verbrennung der Holzkohle zu Kohlenoxyd erzeugt worden war.

In amerikanischen Blättern findet sich nachstehende Aufstellung der gegenwärtigen Fabrikationsunkosten von Stahlschienen in Pittsburg.

A. Roheisen.		Mark	Pfg.
1,1 t Koks		9	22
Kalk		2	10
Erz, Schlacke u. s. w.		42	—
Löhne einschl. Reparaturen		7	35
Allgemeine Unkosten		1	60
Zinsen		1	48
Selbstkosten für die Tonne Roheisen .		63	75
B. Blöcke.			
1,2 t direkt entnommenes Roheisen . . .		76	50
Feuerfeste Materialien		—	84
Schmieröle		—	8
Reparaturen		1	—
Allgemeine Reparaturen		—	71
Löhne		4	75
Allgemeine Unkosten		—	38
Spiegeleisen		9	70
Zinsen		—	84
Selbstkosten für die Tonne Blöcke .		94	80
C. Schienen.			
1,05 t Blöcke mit ursprünglicher Hitze . .		98	55
Löhne und Bureaukosten		8	—
Reparaturen		2	10
Dampf (aus natürl. Gas)		—	40
Allgemeine Unkosten		1	50
Zinsen		—	95
Werkzeuge u. dgl.		—	60
		112	10

Die derzeitigen Durchschnittselbstkosten für die Tonne Stahlschienen in England werden zu 84,70 Mark angegeben.

Der Clapp-Griffiths' Process¹⁾ besteht nicht in einem neuen Verfahren, sondern die Neuerungen betreffen nur die Oefen. Das Verfahren ist das bekannte von Bessemer vorgeschlagene Windfrischen und zwar mit Hülfe feststehender Oefen, wie sie früher in Schweden und versuchsweise auch in Kärnthen gebräuchlich waren. Die Oefen (Fig. 16 und 17) bestehen aus 2 Theilen, von denen der obere mittels 4 Armen auf Trägern fest verlagert ist, während der untere Theil mittels

1) Dingl. polyt. Journ. 257 S. *21; Stahl und Eisen 1885 S. 222, 251 u. *537.

eines hydraulischen Kolbens in bekannter Weise gesenkt und durch ein anderes Bodenstück ersetzt werden kann. Der Obertheil ist mit einer etwas gebogenen Haube versehen, zur Abführung der Flamme in den seitlich stehenden Schornstein. Der Untertheil nimmt etwa 1000 Kilogramm Eisen auf und wird durch Keile mit dem Obertheile verbunden. Die Fuge wird einfach mit plastischem Thon verschmiert, da das Eisen-

Fig. 16.

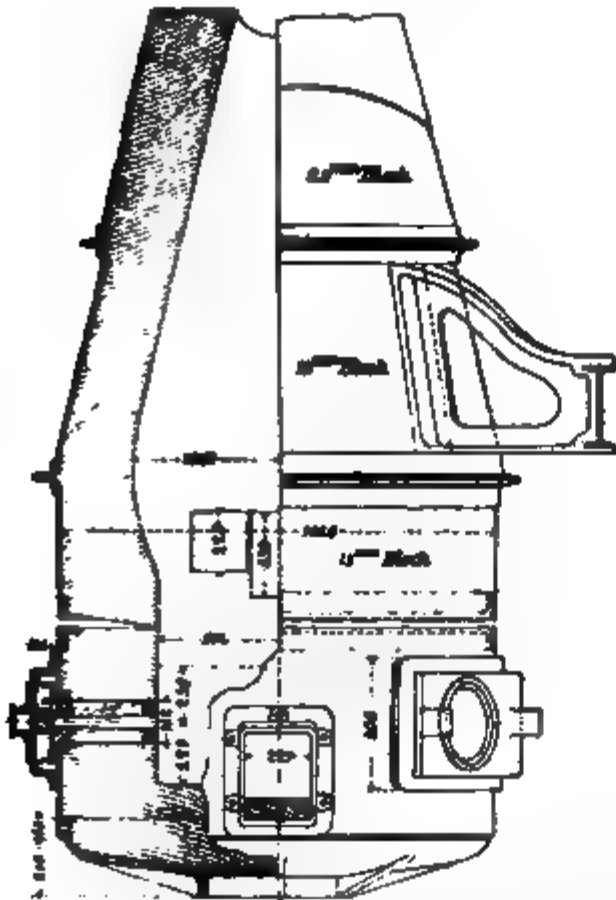


Fig. 17.

bad dieselbe nie erreicht. Das Futter der Oefen besteht aus Ganister und ist im Untertheile etwa 305 Millim. dick. Die Düsen liegen 229 Millim. über dem Boden; das Eisen steht 203 bis 254 Millim. über dem Düsenmittel. Um die Düsen herum ist ein gemeinschaftlicher Windkasten angeordnet, welcher vor jeder Düse mit einer Thür versehen ist, deren 3 Federschlösser durch Drehen eines Handgriffes leicht geöffnet werden können. Nach Beendigung des Blasens wird der Windzutritt, wie man es jedenfalls auch früher in Schweden machte, so weit vermindert, dass das Eisen gerade abgehalten wird, in die Düsenkanäle einzutreten. Vor dem Einlassen eines neuen Postens hat man dann nur nöthig, die Windkastenthüren zu öffnen und die Düsen von Ansätzen zu reinigen. Die Verbindung der feststehenden Windleitung mit dem Windkasten wird auf eine leicht lösbare Weise bewirkt. Auf einer Seite des Ofens liegt der Abstich, diesem gegenüber die Einfüllöffnung und hierneben der Schlackenabstich. Das Eisen kann in den Clapp-Griffiths-Oefen auf jeden Grad der Weichheit gebracht werden. Bemerkenswerth ist die in Folge der verhältnissmässig niedrigen Temperatur des Eisen-

badet starke Verschlackung des Siliciums. Je geringer aber der Siliciumgehalt des Flusseisens ist, um so höher kann sein Phosphorgehalt steigen, ohne dasselbe unbrauchbar zu machen. R. W. Hunt in Troy, welcher in dieser Richtung bemerkenswerthe Versuche anstellte, fand, dass Eisen mit 0,08 Proc. Kohlenstoff, 0,01 Proc. Silicium, 0,5 Proc. Phosphor, 0,48 Proc. Mangan und 0,09 Proc. Schwefel eine gleichmässige Schweissbarkeit, eine grosse Weichheit besitzt. Eine theilweise Entphosphorung des Eisens ist in den Clapp-Griffiths-Oefen nicht ausgeschlossen, weil man durch verschieden hochgelegene Schlackenabstiche die Schlacke sofort nach ihrer Bildung während der ganzen Blasezeit abziehen kann. Bei jedem Frischprocesse findet im Anfange der Rohfrischperiode ein Uebergang des zu Phosphorsäure oxydirten Phosphors in die Schlacke statt. Beim Puddeln zapft man zu diesem Zwecke die Schlacke ab. Beim Bessemern in der englischen Birne ist dies aus praktischen Rücksichten unthunlich. Beim schwedischen Ofen ist es aber durchführbar. Da hierbei die Phosphorsäure unmittelbar nach ihrer Bildung mit dem Eisen nicht mehr in Berührung kommt, so kann sie auch nicht mehr reducirt und dem Eisen wieder zugeführt werden. Inwieweit die Entphosphorung möglich ist, muss wohl die Praxis lehren. Bewahrheitet sie sich, so kann der Clapp-Griffiths'sche Ofen, d. i. der alte schwedische Ofen mit auswechselbarem Boden, besonders für Deutschland, wo an Phosphor reichere Erze in grossen Mengen vorkommen, Bedeutung erlangen¹⁾.

Die drehbar gelagerte Bessemerbirne von Ph. Lamberty (*D. R. P. Nr. 29571) erhält die Luft aus dem hohlen Zapfen-

Fig. 18.

ringe *k* (Fig. 18) durch die schrägen Düsen *d* seitwärts zugeführt. Durch eine derartige seitliche Zuführung der Luft sollen die hohen Winddrucke vermieden werden, so dass eine kleine Gebläsemaschine ausreicht.

C. Thompson in Sunderland (Engl. P. 1884 Nr. 10292 und 10574) stellt den Querschnitt der Kanäle der Bessemerdüsen entweder ganz flach her, so dass die Luft das Bad in flachen Strömen durchdringt, oder er erweitert die Kanäle nach hinten bedeutend, um die Reibung der Luft an den Kanalwandungen möglichst zu verringern. Diese Düseneinrichtung soll sich in Oesterreich bei der sogen. Kleinbessemererei sehr gut bewähren (vgl. J. 1884. 117).

Nach A. Trappen²⁾ ist für Kleinbessemererei die kleine Birne mittels einer

1) Vgl. auch Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 546.

2) Stahl und Eisen 1884 S. *524; 1885 S. 26 u. 109.

starken stählernen Flantsche an dem Ausleger eines Krahnes befestigt und kann so bis unmittelbar vor das Abstichloch eines kleinen Hochofens oder Schmelzofens gebracht werden.

Nach W. Hupfeld¹⁾ ist die Kleinbessemererei etwas theurer als die Grossbessemererei. — P. v. Tunner²⁾ meint, dass die Kleinbessemererei nicht in Anbetracht einer damit vermeintlich zu erzielenden vorzüglichen weichen Qualität, sondern vielmehr in der Rücksicht unsere volle Beachtung und Förderung verdient, dass mit diesem Verfahren bei verhältnissmässig kleinen Eisenwerken und mit geringen Kosten der an und für sich so wichtige Bessemerprocess und zwar mit stetigem und dadurch billigerem Betriebe eingerichtet werden kann. Unter stetigem Betriebe ist hier verstanden, dass die Oefen, Maschinen und Arbeiter mit thunlichst geringen Unterbrechungen vollauf beschäftigt sind und das einmal erhitzte Material unter möglichst geringen Verlusten an Hitze rasch seiner Vollendung zugeführt wird, um Brennstoffbedarf, Metallverlust und Allgemeinkosten nach Möglichkeit zu verringern.

Basisches Verfahren. Um basisches Futter gegen mechanische Einflüsse widerstandsfähiger zu machen, mischt W. F. Batho in Westminster (*D. R. P. Nr. 29 488) dasselbe mit 10 Proc. Eisen- oder Stahldrahtabschnitten in gebogener oder gewundener Form. Entweder wird der Draht in Wellen- oder in Spiralfederform an dem Mantel der Birne befestigt, oder in das Futter des Herdes werden von einander unabhängige oder in einander gedrehte Schraubenfedern eingestampft, oder aber es werden willkürlich durch einander geworfene oder parallel zu einander angeordnete Drahtstückchen in das Futter gelegt. Hauptsache bleibt die Beimischung von Eisen- oder Stahldraht oder Spänen zu dem basischen Futtermaterial von Stahl- oder Eisenöfen mit offenem Herde behufs Erzielung grösserer Dauerhaftigkeit des Futters.

P. Schulze-Berge in Rochester (Am. P. *Nr. 294 684, 307 874 und 316 837) sucht die Windeinströmung an feststehenden Bessemeröfen zu verbessern. Zunächst sind die Windkanäle auf der Innenfläche des Ofens mit einfachen, sich nach innen öffnenden Kegelventilen versehen, welche mittels einer nach aussen gehenden Spindel beliebig weit geöffnet und geschlossen werden können. Ventilkörper und Sitz sind aus feuerfestem Materiale hergestellt. Der Vortheil dieser Einrichtung soll in der Möglichkeit liegen, den Ventilquerschnitt beliebig regeln zu können. Diese Eigenschaft hat aber auch der sogen. Clapp-Griffiths-Ofen, so dass nicht einzusehen ist, wie gerade in diesem Umstande eine Verbesserung gesucht werden kann. Die Eröffnung der Ventile nach innen ist zu verwerfen, da dieselben im vorgeschobenen Zustande den bewegten Eisenmassen unmittelbar ausgesetzt sind.

Als Futter für Bessemerbirnen schlägt H. D. Pochin in Barnes (Engl. P. 1883 Nr. 5568) Chromerz vor. Dasselbe soll ent-

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 1.

2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 41.

weder in Stückform mit einem Bindemittel von Steinkohlentheer, vermischt mit Dolomit, aufgemauert oder eine steife Mischung dieser Bestandtheile in gepulvertem Zustande in die Birne eingestampft werden. Das Chromerz, hauptsächlich aus Eisenoxyd und Chromoxyd bestehend, soll als basisches Futter dienen.

Zur Entphosphorung und Entschwefelung des Roheisens füllt C. H. W. Hoepfner in Berlin (D. R. P. Nr. 30 123) einen Schachtofen, dessen Futter sauer oder basisch sein kann, locker mit Bruchstücken von Kalkstein oder an Kalk reichen Ziegeln, denen Stücke von Eisen- und Manganoxyd beigemischt werden können. Am unteren Ende des Ofens ist ein Abstich und eine Winddüse vorhanden. Nachdem der Inhalt des Ofens durch stark erhitzte Luft zum Weissglühen gebracht ist, lässt man das flüssige, Silicium, Kohlenstoff und Phosphor enthaltende Roheisen ununterbrochen von oben in den Schachtofen hineinfließen. Dabei sollen Silicium, Kohlenstoff und zuletzt Phosphor und Schwefel durch die Oxyde des Eisens und Mangans bezieh. den Gebläsewind oxydirt und die Phosphorsäure durch den Kalk sofort gebunden werden. Diese Schlacke bleibt an den Steinen haften, während das schwerere entphosphorte Eisen durch die Schlacken hindurch fließt und sich am Boden ansammelt, von wo es abgelassen wird. Bei Anwendung von viel Eisenstein oder Braunstein in der Kalkfüllung soll man das Einblasen von Luft während des Eingießens des Roheisens ganz entbehren können. Statt des Schachtofens wird auch die mit einem Abstiche versehene Bessemerbirne vorgeschlagen. — Nach früheren Versuchen hat das Verfahren wenig Aussicht auf Verwerthung.

Der basische Bessemerprocess verlangt ein Roheisen mit 1 bis 2 Proc. Mangan. Die Minetten von Luxemburg und Elsass-Lothringen liefern aber nur ein Roheisen mit 0,4 bis 0,5 Proc. Mangan, weshalb zu diesen Erzen entweder theure Nassauer oder Siegerländer Manganerze zugesetzt werden müssen, um ein zum basischen Prozesse geeignetes Roheisen zu erhalten. Der Preis für letzteres wird aber dadurch nicht unerheblich vertheuert, so dass das basische Flusseisen nur schwer neben dem sauren Verfahren aufkommen kann. C. Stöckmann in Ruhrort (D. R. P. Nr. 30 076) schlägt deshalb folgendes Verfahren vor: Das flüssige, an Mangan arme Roheisen wird in eine mit Kalkzuschlag beschickte heisse basische Birne abgestochen und Wind durchgeblasen. Sobald die Spektrumslinien schwächer werden, setzt man Ferromangan (Phosphor haltig oder nicht) zu. Durch letzteres tritt eine Verzögerung in der Verbrennung des Kohlenstoffes ein, ohne aber die Oxydation des Phosphors zu beeinträchtigen; denn das Mangan oxydirt durch die eingeblasene Luft zu Manganoxydul und dieses hat das Bestreben, sich zu verschlacken. Da nun aber das Silicium bereits zu Anfang des Blasens ausgeschieden worden ist und sich mit dem Kalke verbunden hat, so bleibt nur noch die Phosphorsäure übrig, mit welcher sich das Manganoxydul nach der Oxydation des Phosphors verbinden kann. Ein Nachblasen soll hierbei unnöthig sein. Ausserdem soll man bei diesem Ver-

fahren die Hitze mit dem Spektroskop bis zu Ende verfolgen können, weil die Linien wegen der Gegenwart des Mangans bis zu Ende sichtbar bleiben. Das betreffende Patent ist bereits wieder erloschen (vgl. J. 1884. 119).

Zur Herstellung schweisbaren Flusseisens und Flussstahles wird nach W. Mathesius in Hörde (D. R. P. Nr. 31628) der basische Bessemerprocess bis zum Beginne der Entphosphorung wie gewöhnlich geführt; dann aber werden durch beliebige Vorrichtungen Theer, Erdöl o. dgl. reducirende Stoffe mit dem Winde in das Eisenbad eingeblasen, um die Entphosphorung in einer Atmosphäre zu vollenden, welche für den Phosphor in Folge der hohen Temperatur und der sehr basischen Schlacke eine oxydirende, für die übrigen Metalle aber eine reducirende sein soll. Auf eine solche Schlussfolgerung will Mathesius durch die Erkenntniss gekommen sein, dass in der Mitte des Blasens eine erhebliche Verminderung des Kalkgehaltes der Schlacken stattfindet, welche nicht anders als durch eine Reduction des Kalkes zu Calcium zu erklären sei. Untersuchungen von Schöpfmetall hätten denn auch thatsächlich einen erheblichen Calciumgehalt des Metalles ergeben. Ausserdem zeigte das Spektrum sehr deutlich die Calciumlinie. Hieraus schliesst Mathesius, dass zu dieser Zeit im Eisenbade gleichzeitig eine Reduction von CaO zu Calcium und eine Oxydation von Kohlenstoff zu CO und von Phosphor zu P_2O_5 stattfände. Der fertige basische Stahl enthält nur Spuren von Calcium, weshalb also letzteres im weiteren Verlaufe des Processes wieder oxydirt werden müsse, wobei gleichzeitig das Eisen verbrenne. (Bestätigung ist abzuwarten.)

R. Schliva in Luxemburg und L. Gildemeister in Dortmund (D. R. P. Nr. 32589) wollen zur Entphosphorung und Entschwefelung des Eisens folgendes Verfahren anwenden: Zuschlag einer geringen Menge leicht schmelzbarer basischer Substanz zur Bindung des oxydirten Siliciums und Abgiessen der gebildeten Schlacke, dann theilweise Kohlenstoffverbrennung ohne erneuerten Zuschlag. Nach genügender Erhitzung folgt Zugabe einer zweiten Menge von Zuschlag, hinreichend, um die Phosphorsäure zu binden, während die Kohlenstoffverbrennung aufgehoben wird. Nach vollendeter Phosphorverbrennung und wiederholtem Abguss der Schlacke soll völlige Verbrennung des Kohlenstoffes folgen, soweit er nicht im Produkt verbleiben soll. In die Windleitung wird ausserdem ein heizbarer Behälter eingeschaltet, mit dem die Gebläseluft in beliebigem Grade mit Feuchtigkeit beladen wird, um mit ihrer Hilfe den Schwefel aus dem Roheisen als Schwefelwasserstoff zu entfernen.

Auf der Erfinderausstellung in London machte die North Eastern Steel Co. in Middlesbrough folgende Angaben über ihre Rohmaterialien für das basische Verfahren:

	weisses	halbirtes	graues Roheisen
C	3,25	3,25	3,35
Si	0,20	0,40	1,06
S	0,102	0,08	0,03
P	2,35	2,70	2,80
Mn	0,40	1,00	2,03
			6*

Das letztangeführte graue Roheisen wird nur in bestimmten Fällen angewandt. Da die Clevelander Erze Roheisensorten mit höchstens 1,50 bis 1,70 Proc. Phosphor liefern können, so scheint es, dass man Puddel- oder Schweisseschlacken im Hochofen zugibt. Die Zusatzmaterialien sollen folgende Zusammensetzungen haben:

	Spiegel	Ferromangan	Silicit
Fe	73,25	8,00	93,30
Mn	20,50	82,00	0,30
C	5,50	17,25	3,46
Si	0,65	1,25	2,85
S	—	—	0,04
P	0,10	0,15	0,05

Die Analysen erscheinen etwas unwahrscheinlich, namentlich der geringe Phosphor- und der hohe Kohlenstoff-Gehalt in dem Ferromangan. Die fertig erblasenen Produkte hatten die Zusammensetzung:

	vor dem Zusatz	für Weissblech	für Schienen
C	Spuren	0,12	0,48
Si	"	—	0,02
S	0,031	0,05	0,06
P	0,014	0,05	0,05
Mn	0,050	0,45	0,72
Fe	99,905	99,33	98,67

Die von der gleichen Gesellschaft fabricirten Knüppel für Draht weisen folgende Analysen auf:

	gew. Qualität	f. Telegraphen
C	0,10	0,03
Si	Spur	Spur
S	0,06	0,03
P	0,04	0,04
Mn	0,42	0,22

Die Hütte der Brymbo Basic Siemens Steel Co. in Wrexham, Wales, ist das einzige Beispiel der Entphosphorung im Herdofen in England. Man arbeitet daselbst auf gefrittetem Dolomit, den man mit ziemlichen Frachtkosten aus der Umgebung von Middlesbrough bezieht. Die Seitenwände des Ofens sind aus Chromeisenstein von Smyrna und sind dieselben sehr haltbar, wie durch eine mehrmonatliche Betriebsdauer bewiesen wurde. Das benutzte Roheisen ist hoch Phosphor haltig, weist aber wenig Silicium auf:

P	3,32
S	0,011
Si	0,559
C	3,081
Mn	1,917

Dem Roheisen setzte man 15 Proc. von Bilbao und 20 Proc. Kalk zu und erhielt dann unter Verwendung von 80procentigem Mangan ein Fertigprodukt von der Zusammensetzung:

Phosphor	0,04
Schwefel	0,029
Kohlenstoff	0,120
Mangan	0,495

Die dabei fallende Schlacke enthielt sehr viel Phosphorsäure:

SiO ₂	10
P ₂ O ₅	23,05
CaO	45,37
MgO	9,12
MnO	4,20
Al ₂ O ₃	1,05
FeO	3,87
Fe ₂ O ₃	2,29 ¹⁾

A. Ponsard²⁾ empfiehlt die Herstellung von Stahl unter Verwendung von Magnesiasfutter.

Um beim Walzen von Eisenbahnschienen oder Verarbeitung von Enden u. dgl. die Schienen in ihrer Höhe zu verringern, wendet H. Dickmann in Dortmund (*D. R. P. Nr. 30 769) diagonale Stauchkaliber an, welche so construiert sind, dass sowohl die Ober-, als auch die Unterwalze je an einer Seite Matrize und an der anderen Seite Patrize bilden. Dadurch soll es ermöglicht werden, dass zu gleicher Zeit die beiden Matrizen nach zwei entgegengesetzten Richtungen mittels ihrer seitlichen Ränder wirken und so beim Einbringen des Walzgutes eine Stauchung bezieh. eine Verringerung des Querschnittes in seitlicher bezieh. diagonalen Richtung hervorbringen.

C. M. Pielsticker in London und Fr. C. G. Müller in Brandenburg (*D. R. P. Nr. 32 127 und Nr. 29 548) geben ein Verfahren zur unmittelbaren Auswalzung von flüssigem, durch eine Formöffnung ausströmenden und dabei erstarrenden Eisen.

J. G. Freson³⁾ bespricht das Walzen von Eisen- und Stahldraht in den Vereinigten Staaten Nordamerika's.

A. Brustlein⁴⁾ bespricht das Pressen von flüssigem Stahl (J. 1882. 95).

Die dem Zusammenpressen von flüssigem Stahl zu Grunde liegende Idee ist nach Percy⁵⁾ die Hoffnung, durch hohen Druck einestheils die Bildung von Gasblasen im erstarrenden Metall zu verhindern, andererseits den Stahl dichter im Korn und von grösserem specifischen Gewichte herstellen zu können. Nun gibt es aber nur einen Weg, auf welchem die Pressung vielleicht die Gasblasen verschwinden machen könnte, das ist die Ermöglichung ihrer Aufsaugung durch das flüssige Metall, gerade wie kohlensäurehaltiges Wasser unter Druck die Kohlensäure absorbiert und nicht entweichen lässt. Dass die Gasblasen durch Druck aus dem flüssigen Stahle entfernt werden sollten, ist un-

1) Im J. 1884 sind im Ganzen 864 000 Tonnen Flusseisen im Entphosphorungsprocesse erzeugt worden.

2) Annal. industr. 1885 S. 46.

3) Rev. univers. 17 S. *619; Dingl. polyt. Journ. 258 S. *402.

4) Génie civ. 7 S. *68.

5) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 507.

möglich, weil ein Druck auf eine Flüssigkeit nach jeder Richtung gleich stark wirkt und in Folge dessen eine Gasblase unter Druck ihre Lage nicht verändern würde. Dass starker Druck aber die Grösse der Blasen vermindert und in dieser Richtung vortheilhaft wirkt, ist unzweifelhaft, ganz entfernen kann er sie aber nicht, wenn nicht die Absorption wirksam wird. — Man hat gemeint, das specifische Gewicht gepressten Stahles müsse grösser sein, als das des offen gegossenen; diese Meinung ist aber eine irrige. Percy untersuchte drei Proben gepressten Stahles vom Boden, Mitte und Kopf eines Blockes und zwei Proben vom Boden und Mitte eines offen gegossenen Blockes derselben Hitze und fand als mittleres specifisches Gewicht 7,8438 mit dem höchsten Werth gleich 7,8483 und dem geringsten mit 7,8387, so dass die ganze Differenz nur 0,0096 ausmachte. — Er hat früher behauptet, dass das specifische Gewicht von Schweisseisen, was frei ist von inneren Hohlräumen, durch kaltes Hämmern merklich abnimmt. Bei dem Schmieden glühenden Eisens kann jedoch eine wirkliche Verdichtung und damit eine Erhöhung des specifischen Gewichtes eintreten, welche ihre Ursache in der Ausfüllung vorhandener, nicht intermolecularer Poren hat. Nur darf man das Hämmern nicht über das Erkalten ausdehnen. Einige Erscheinungen deuten nun darauf hin, dass man durch ähnliche Verdichtungsprocesse Eisen bei geringerer als Schweissshitze schweissen könne. So wurde gefunden, dass bei einer grossen Drehbank der stählerne Kopf der Spindel, welche sich in einer harten Stahlpfanne drehte und gut geschmiert war, sich im Laufe von 15 Jahren drei- oder viermal untrennbar mit der Pfanne vereinigte. Diese Vereinigungen waren das Resultat von Reibung unter hohem Druck, und wenn dabei sich auch eine hohe Temperatur entwickelt haben mag, so kann sie doch nicht annähernd mit einer Schweissshitze verglichen werden. Beim Schmieden oder langsamem Drücken kommen ähnliche Factoren in's Spiel, nämlich Reibung der Metalltheilchen mit den oft wiederholten Hammerschlägen, wie unter dem langsam, aber dauernd wirkenden hohen Druck der hydraulischen Presse. Vielleicht spielt also die Reibung eine nicht unwichtige Rolle beim Schmieden und Comprimiren und kann die günstigen Wirkungen beider Processe erklären helfen.

A. Jarolimek¹⁾ untersuchte den Einfluss der Anlass-temperatur auf die Festigkeit des Stahles. Der Stahl ist nicht nur in kaltem, sondern auch in siedendem Wasser, in Wasser von 150° und mehr, in siedendem Oel, heissflüssigem Blei, Zinn und selbst Zink, also einer Abkühlungsflüssigkeit von etwa 400° härtbar, so dass die Härte des Stahles hauptsächlich nur von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher der glühende Stahl bis zu einer gewissen, bei etwa 500° liegenden kritischen Temperatur abgekühlt wird. Das Anlassen des Stahles wird hingegen von dem dauernden Aussetzen einer innerhalb anderer Grenzen liegenden Temperatur bedingt. Um die Festigkeit

1) Dingl. polyt. Journ. 255 S. 1.

und namentlich die Gleichmässigkeit der Härte von Stahl-
drähten zu untersuchen, werden längere Stücke der zu prüfenden
Drahte zu Schraubenfedern versponnen und letztere sodann gestreckt.
Jede in dem Drahte vorhandene weichere oder härtere Stelle tritt beim
Strecken der Feder sehr augenfällig hervor, indem die Schrauben-
windungen derselben an den weichen Stellen eine grössere, an den
härteren eine geringere Ganghöhe annehmen. Jarolim ek findet ferner,
dass, wenn der Stahl über die Elasticitätsgrenze beansprucht wurde, sich
seine Elasticitätsgrenze durch Erhitzen bis etwa 300° nochmals steigern
lässt und, wenn dieser Stahl hierauf durch mechanische Einwirkung bezieh.
Belastung abermals gestreckt wird, seine Tragkraft durch nachfolgendes
Erhitzen auch wieder weiter gesteigert werden kann. Er vermuthet,
dass es nur allein die Compression, die dichtere Aneinanderlagerung
der Moleküle sein mag, was die Festigkeit des Stahles fördert. Zum
mindesten kann man sagen, dass die Verdichtung, mag sie auf welchem
Wege immer erreicht worden sein, stets mit einer Zunahme an Festigkeit
einhergeht und dass der letzte Grund davon in dem Hervorrufen ge-
wisser Spannungen im Stahle gesucht werden muss. — Clemandot
(J. 1882. 95) setzte kirschrothwarmen Stahl in einer hydraulischen
Presse zwischen zwei blanken Metallplatten einem Drucke von 1000 bis
3000 Atm. aus. Indem die Metallplatten unter Druck in innige Be-
rührung mit dem Stahle treten, entziehen sie diesem schnell die Wärme,
wodurch eine wirkliche Härtung erzielt werden soll. Dabei soll jedoch
Pressung und Härtung gleichzeitig eintreten und einander in der Art
entgegenwirken, dass der Stahl weder eine Volumenvergrösserung, noch
auch eine Verdichtung erleidet, was angeblich die Erzielung einer er-
höhten Festigkeit bei unverminderter Zähigkeit zur Folge hat. Obgleich
nun in dem Berichte, welchen A. d. Carnot¹⁾ über diesen Gegenstand
der Société d'Encouragement erstattet hat, versucht wird, über die
Theorie dieses Processes, der übrigens über eine Reihe von Vorversuchen
kaum noch hinausgekommen zu sein scheint, Aufschluss zu geben, so be-
merkt er doch selbst, dass sowohl die chemischen, als auch die physika-
lischen Wirkungen dieses Verfahrens noch wenig aufgeklärt erscheinen.
— Bedenkt man, dass der Stahl, in so lange sich derselbe noch im
glühenden Zustande befindet, dem nur von zwei Seiten einwirkenden
Drucke jedenfalls weichen muss, dass also eine eingreifende Wirkung der
Pressung in diesem Zustande nicht wohl eintreten kann, so wird man
nicht anders schliessen können, als dass sich diese Wirkung erst vom
Augenblicke der Härtung an, somit nach der Erkaltung bis zur kritischen
Temperatur zu äussern beginnen dürfte, und es liegt dann die Vermuthung
nahe, dass ein ähnlicher Erfolg zu erzielen wäre, wenn der Stahl gar
nicht glühend gemacht, sondern nur bis zu höherer Anlasstemperatur er-
hitzt und hierbei stark gepresst würde. — Jarolim ek fügt noch eine
Tabelle bei, welche angibt, durch welche Temperaturen bei verschieden

1) Bullet. Soc. d'Encourag. 11 S. 263.

langer Anlassdauer die in der ersten Spalte angesetzt, nach den in der zweiten Spalte bezeichneten Anlassfarben zu schätzenden Anlassgrade zu erzielen sind:

Der Anlassgrad	Entsprechend der Anlassfarbe	Ist bei folgenden Temperaturen zu erreichen, wenn das Anlassen dauert Stunden				
		$\frac{1}{60}$	$\frac{1}{6}$	1	3	10
0	—	54	54	54	54	54°
1	—	142	91	75	67	62
2	—	175	112	93	79	71
3	—	200	130	108	93	83
4	Gelb	225	150	125	110	100
5	Braun	247	173	147	130	122
6	Roth	266	200	176	158	149
7	Violett	286	232	212	196	185
8	Blau	310	270	258	250	240
9	Grau	340	331	325	320	310
10	—	400	400	400	400	400

Nach dieser Tabelle wäre also beispielsweise der Anlassgrad 4 (gelb), welcher sonst bei kurzer Erwärmung auf 225° erreicht wird, auch bei 3- bis 10stündiger Behandlung bei nur 100°, also in siedendem Wasser zu erzielen und selbst der Anlassgrad 7 (violett) durch 10stündige Behandlung in Anilindampf (oder vielleicht einem siedenden Bade von Chlorcalciumlösung) zu erreichen. Er hat verschieden starke glasharte Stahl-drähte in einen Dampfkessel eingehängt und fand dieselben, nachdem sie durch etwa 8 Wochen einer Temperatur von etwa 150° ausgesetzt gewesen waren, wirklich sehr gut angelassen und von vorzüglicher Elasticität. Er fand dabei keinen Unterschied zwischen den Drähten, welche im Wasser, und jenen, die im Dampfe hingen. Nun kann es keinesfalls ganz gleichgültig sein, ob der glasharte Stahl rasch bei höherer, oder aber langsam bei niedriger Temperatur angelassen wird. Das letztere Verfahren erscheint schon deshalb vortheilhafter, weil es sich weit sicherer regeln lässt und weil dabei die gleiche Wärme besser in das Innere des Stahlkörpers dringen kann. — Wenn überdies die eigentliche Härte des Stahles der Ansicht T u n n e r ' s zufolge von dem im gehärteten Stahle in feinsten Krystallen vertheilten Eisencarburet herrührt, so kann wohl angenommen werden, dass die Auflösung dieser Krystalle mehr von der Temperatur als von der Dauer des Anlassens abhängt, während das Schwinden der Sprödigkeit des Stahles durch beide Faktoren gleich wesentlich beeinflusst wird. Dann sind aber folgende Schlüsse wohl berechtigt: 1) Dass man dem Stahle durch mechanische Verdichtung zwar eine grosse Festigkeit, niemals aber eine hohe Härte ertheilen kann, welche letztere nur allein durch den Härteprocess zu ermöglichen ist; 2) dass, wenn es sich darum handelt, möglichst festen, zähen und harten Stahl zu erlangen, dies neben dem Lorenz'schen Verfahren auch dadurch erreicht werden kann, dass man den Stahl zuerst vollkommen

härtet (glashart macht) und dann durch längere Einwirkung einer möglichst tief gehaltenen Temperatur anlässt, indem einerseits nur bei einer längeren Einwirkung der Wärme der ganze Stahlkörper eine gleichmässige Temperatur erlangen und seine Spannungen ausgleichen, d. h. Zähigkeit gewinnen und andererseits nur bei möglichst tief gehaltener Temperatur der Höchstgehalt an Kohleneisenkrystallen und damit die grösste Härte bewahrt werden kann.

Zum Härten und Tempern von Stahldraht wird derselbe nach N. Whitley und H. Hoyle (Engl. P. Aug. 1883) durch einen elektrischen Strom auf die erforderliche Temperatur gebracht, dann durch ein Härtemittel geführt und erforderlichenfalls auch durch den elektrischen Strom getempert.

Mangan, Kobalt und Nickel.

Zur Bildung der Manganerze theilt Dieulafoy¹⁾ folgende Wärmetönungen mit: $\text{Mn}_2\text{S} = 22\,600$ W.-E., $\text{Mn}_2\text{O} = 47\,400$, $\text{Mn}_2\text{O}, \text{CO}_2 = 54\,200$ und $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 58\,100$ W.-E. Daraus erklärt sich, dass das Mangan in der Natur hauptsächlich als Manganspath und Pyrosulfit vorkommt.

Zur Bestimmung des Mangans in Legirungen fällt Diehl²⁾ Eisen und Mangan zusammen, glüht, wiegt und bestimmt das Eisen, so dass sich Mangan aus dem Unterschiede beider Bestimmungen ergibt. Dabei hat sich gezeigt, dass nur die kohlen-sauren und organisch-sauren Alkalien, welche durch Oxydationsmittel alkalisch werden können, zu hohe Zahlen ergeben, weil Alkali in das Mangansuperoxyd eingeht, welches sich nicht auswaschen lässt. Dagegen sind Alkalien mit starken Mineralsäuren, sowie Ammonsalze unschädlich. Man hat bei Legirungen daher nur mittels Schwefelwasserstoff die Metalle abzuscheiden und kann in den meisten Fällen im Filtrate das Mangan mit dem Eisen mittels Brom und Ammon fallen. Die Bestimmung des Eisens in dem geglühten Niederschlage von $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ist einfach und genau, besonders wenn man nach dem Lösen und Eindampfen in Salzsäure mit ausgekochtem Wasser aufnimmt und die Ausscheidung des Jodes mit Jodkalium im Kohlensäurestrom vor sich gehen lässt. In $1\frac{1}{2}$ Tagen kann man eine genaue Mangan- und Eisenbestimmung ausführen (vgl. J. 1884. 141).

Nach W. Diehl³⁾ enthält das mit Kohle reducirte Manganmetall 5 bis 6 Proc Kohlenstoff. Besonders leicht und vortheilhaft ist das Mangan durch Elektrolyse des geschmolzenen Doppelchlorides $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ oder $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$ herzustellen⁴⁾. Sind Kieselsäureverbindungen zugegen, so wird das Mangan siliciumhaltig. Man erhält das Mangan als krystallinisches Pulver. (Im Original steht, dass ein

1) Compt. rend. 101 S. 676.

2) Chem. Industrie 1885 S. 206.

3) Chem. Industrie 1885 S. 318.

4) Vgl. Wagner-Fischer: Chem. Technologie 12. Aufl. S. 112.

Kupferblech als positiver Pol verwendet werden soll, was selbstverständlich nicht angeht; vgl. J. 1884 S. 1317.)

A. Pourcel¹⁾ hebt hervor, dass man als Ferromangan nur ein Rohmangan mit mindestens 25 Proc. Mangan bezeichnen solle. Während ein reichhaltiges Spiegeleisen mit 24 Proc. Mangan noch vom Magnet angezogen wird, ist dieses bei 25 Proc. Mangan nicht mehr der Fall. — Pourcel berichtet dann eingehend über Versuche, welche in Terrenoire ausgeführt wurden, Ferromangan im Hochofen herzustellen. Der Hochofen Nr. 2, welcher am 11. April 1875 angesteckt wurde, gab zuerst Bessemereisen am 15. April. Derselbe ist mit 3 Formen versehen; der Wind wird durch drei Düsen von 120 Millim. Durchmesser bei einer Temperatur von 600° und mit 14 Centim. Pressung eingeblasen. Unter diesen Verhältnissen producirt dieser Hochofen 43 bis 45 Tonnen Bessemer-Roheisen in 24 Stunden, bei einem Koksverbrauch von 950 Kilogramm für die Tonne Roheisen; der Aschengehalt des Koks betrug 15 Proc. — Das zur Verwendung kommende toskanische Erz gestattet die Darstellung eines Ferromangans mit etwa 60 Proc. Mangangehalt, vorausgesetzt, dass man ein Manganausbringen von 60 Proc. aus der Möllierung erzielt. Um dieses Resultat zu erreichen, indem man auf die schwierige Reduction des Manganhyperoxydes rechnet, wird die Durchgangsgeschwindigkeit der Gichten um fast die Hälfte vermindert und der Koksverbrauch für die Tonne Metall wird auf das Doppelte gebracht. — Am 16. April, um 9¹/₂ Uhr Vormittags, wird die erste Post der Möllierung (A), welche 50procentiges Ferromangan geben soll, aufgegeben; am andern Tage, 17. April, gab der erste Abstich, um 3 Uhr Morgens, graues Roheisen; der zweite Abstich, um 9¹/₄ Uhr, lieferte ein Spiegeleisen mit 21 Proc. Mangan; der dritte Abstich, um 4 Uhr Nachmittags, gab ein Ferromangan mit 42 Proc. Mangan; der vierte Abstich endlich, welcher um Mitternacht gemacht wurde, ergab 48procentiges Ferromangan. Am 18. April, um 8 Uhr Morgens, wird 50procentiges Ferromangan erzeugt. — Die Gasentwicklung an der Gicht ist sehr stark geworden, das Gas hat eine dunkle Färbung angenommen, ist dicht und fast unverbrennlich. Die Schlacke ist an der Oberfläche glasig, hat einen wachsartigen Bruch und ist dunkelgrün gefärbt; ohne Zweifel hat die Bekleidung aus feuerfestem Thon, welche zum Schutz der Graphitausfütterung des Gestells dient, einen Ueberschuss von Kieselsäure liefern müssen, indem sie anfang zu schmelzen, als die Ferromangan-Möllierung vor den Formen ankam. — Vom 18. bis 22. April wechselte der Mangangehalt nur wenig, von 50 bis 51 Proc. Die Schlacke war etwas weniger dunkel und der Bruch derselben etwas weniger steinartig geworden. Am 22. April fing die Möllierung (B), welche 60procentiges Ferromangan geben sollte, an, vor den Formen zu kommen. Die Schlacke war etwas heller, floss ebenso flüssig, wie die vorige, hatte aber ein mehr steinartiges Aussehen. Der Abstich um 4 Uhr Nachmittags gab 55procentiges Ferro-

1) Génie civ. Bd. 7 Nr. 1 u. 4.

mangan; der Abstich um Mitternacht dasselbe. Am 23. April lieferte der Abstich um 8 Uhr Morgens 57procentiges, der Abstich um 4 Uhr Nachmittags 60procentiges, der Abstich um Mitternacht 64,80procentiges Ferromangan. Die Schlacke war von sehr schwachdunklem Aussehen, etwas kurz. In dieser Möllierung war der Kalkzuschlag vermehrt worden und das Ausbringen an Mangan hat über 60 Proc. betragen. Da nun der Bestand an Manganerz erschöpft war, so wurde im Laufe des Nachmittags die Möllierung auf Bessemer-Roheisen wieder aufgegeben. Am 24. April, um 8 Uhr Morgens, erhielt man 62,5procentiges Ferromangan; der Abstich um 4 Uhr Nachmittags gab noch 55procentiges, um 10 Uhr Abends 40procentiges Ferromangan, endlich am andern Morgen um 9 Uhr 27 Proc. Mangan. Die durchschnittliche Produktion in 24 Stunden hat 11 bis 12 Tonnen betragen, während der Koksverbrauch für die Tonne Metall 1700 bis 1900 Kilogr. war.

Während man die Möllierung auf 60procentiges Ferromangan verhüttete, ergab die am Tage des 23. April mit dem Orsat'schen Apparate gemachte Gasanalyse:

$$\text{CO} = 5,50 \text{ und } \text{CO}_2 = 30,00.$$

Am Morgen des 23. April, 15 bis 18 Stunden, nachdem man die Bessemer-Möllierung aufgegeben hatte, enthielt das Gas noch immer nur eine geringe Menge Kohlenoxyd:

$$\text{CO} = 15,50 \text{ und } \text{CO}_2 = 16,50.$$

Am Abend jedoch brannte das Gas an der Gicht, obschon es noch dicht und grün gefärbt war:

$$\text{CO} = 29,00 \text{ und } \text{CO}_2 = 7,50.$$

Beim Ofengang auf Bessemer-Eisen enthielt das Gas im allgemeinen:

$$\text{CO} = 27 \text{ bis } 29 \text{ Proc. und } \text{CO}_2 = 8 \text{ bis } 10 \text{ Proc.}$$

Diese Zusammensetzung der Gase wechselt mit der Natur der Erze und dem Zuschlag an Flussmitteln. In dem hier besonders erwähnten Falle war das verwendete Manganerz ein Lagererz, welches viel Wasser und Kohlensäure enthielt. Zur Möllierung gehörten ferner Feldspath und schwefelsaurer Baryt, welche den Gasen eine Beimischung von flüchtigen Alkalien und schwefliger Säure gaben. — Wenn man über ein reichhaltiges Erz verfügt, selbst über ein Hyperoxyd, welches in grosser Menge Sauerstoff zur Verbrennung des Kohlenoxydgases in den höheren Regionen des Hochofens liefert, welches aber gestattet, eine Möllierung zu bilden, in welcher die Schlackenmenge die des Metalls nicht überschreitet, so enthalten die Gase wenigstens noch 15 Proc. Kohlenoxydgas und können vortheilhaft unter den Kesseln verbrannt werden, wenn nicht in den Cowper-Apparaten verwendet, wegen der Staubmasse, welche sie mit sich führen.

Die Möllierung B war als Ersatz für die vorhergehende eingeführt worden, ohne dass irgend etwas im Ofengang verändert wurde, jedoch indem man nun darauf Rücksicht nahm, dass ein reichhaltiges Ferromangan einen höheren Brennmaterialverbrauch erfordert. Statt der 500 Kilogr., welche jede Gicht bei der 50procentigen Möllierung liefert,

wurde dieses Ausbringen auf 425 Kilogr. herabgedrückt. Das Verhältniss der Schlacke zum Metall wurde bedeutend geringer. Ferner wurde, da die Analyse der Schlacke der vorhergehenden Möllung, ihre Dünnschmelzbarkeit, wenn sie aus dem Ofen floss, und da ihr physikalisches Aussehen die Befürchtung bedeutend herabgemindert hatten, welche man ursprünglich hatte, ein zu hohes Kalkverhältniss in der Zusammensetzung der Schlacke zu wählen, welche Zusammensetzung man möglichst nahe an ein Singulosilicat zu halten bestrebt war, das Verhältniss an Kieselsäure in der Möllung vermindert, um auf diese Weise ein höheres Ausbringen des verarbeiteten Mangans zu erzielen. Das oben erwähnte Erz aus Toskana enthielt:

Eisen	10,50	'
Mangan	33,50	

Nehmen wir ein Ausbringen an Mangan von 60 Proc. an, so musste jede Gicht von 1300 Kilogrm. liefern:

Eisen	137 Kilogrm.
Mangan	262 „
Kohlenstoff und Silicium	24 „
Summe	423 Kilogrm. mit 62,00 Proc. Mangan

Die Koksmenge für die Gicht betrug 850 Kilogrm. Dieser Koks enthielt 15 Proc. Asche. Die Absicht war, in der Zusammensetzung der Schlacke nur das möglichst geringste Verhältniss an Kieselsäure einzuführen, wie bei den Möllierungen des Herdofens. Aber beim Hochofenbetrieb blieb, im Falle einer ungenügenden Schmelzbarkeit, nicht mehr die Möglichkeit übrig, wie beim Martinofen ein starkes Flussmittel, wie z. B. Flussspath, nachträglich einzuführen; deshalb suchte man der Bildung eines Singulosilicates nahe zu kommen, indem man die Anzahl der Basen vermehrte. Da das Manganerz mit sich selbst ein mehr wie genügendes Kalkverhältniss brachte, um den Kalkstein entbehren zu können, so wurde der Möllierung Natronfeldspath und Baryt, in Form von Schwerspath, zugesetzt. Auch setzte man hier voraus, was jedoch ein Irrthum war, dass alles Mangan, welches nicht in das Metall kam, in die Schlacke eingeführt wurde. In diesem Falle waren es die 40 Proc. der Gicht oder 224 Kilogrm. Manganoxydul:

			Berechnete Schlacke.							
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	KO	MnO	
125 Kilogr.	Koksasche		65,00	27,50	2,75	2,40	—	—	—	
1300 „	Erz . . .		10,00	—	200,00	—	—	—	224	
100 „	Feldspath		70,00	15,25	—	—	—	10,50	—	
100 „	schwefels.									
	Baryt .		—	—	—	—	67	—	—	
	Summe		145,00	42,75	202,75	2,40	67	10,50	224	=694,40
Zusammensetzung Proc.			20,88	6,16	29,20	0,34	9,65	1,51	32,26	=100,00
Vom Hochofen gelieferte										
	Schlacke . . .		25,75	7,00	25,25	1,64	9,20?	$\frac{\text{FeO}}{0,67}$	28,57	= 98,08
	Schwefel									1,74
									Summe	99,82

Bei der berechneten Schlacke ist das Verhältniss des Sauerstoffs aus der Kieselsäure zu dem der Basen: 10,85 : 19,81. Bei der vom Hochofen gelieferten Schlacke ist dieses Verhältniss geringer; dasselbe ist: 13,60 : 18,30 (d. h. einschliesslich des Manganoxyduls).

Es hat ein Mangan- und Kalkverlust durch Verflüchtigung oder vielmehr durch einfaches Forttreiben der ausströmenden Gase stattgefunden. Dessenungeachtet hat das Ausbringen von Mangan, da Ferromangan mit nahezu 65 Proc. Mangan erzeugt wurde, über 60 Proc. betragen. Da nun die Schlacke, trotz ihrer zwischen dem Subsiliat und dem Protosiliat liegenden Zusammensetzung, beim Ausfliessen aus dem Gestell eine vollständige Dünnschmelze gezeigt hat, so ist es natürlich, dass man, ohne die Verhältnisse des Sauerstoffes aus der Säure zum Sauerstoff aus den Basen zu zerstören, die Menge des in der Schlacke enthaltenen Manganoxyduls bedeutend herabmindern kann durch Zusatz von alkalischen erdigen Basen in der Möllung. Dieser Gedanke führte dazu, bei den späteren Versuchen, welche im September 1875 und im Januar und Februar 1876 stattfanden, die Menge des Baryts halb so gross zu nehmen, wie die der eingeführten Kieselsäure, und nach und nach den Kalkzuschlag zu vermehren, bis die Schlacke anfang zu zerfallen. Endlich, als man im April 1876 eine Fabrikation von längerer Dauer in einem dafür vorbereiteten Hochofen beginnen konnte, wurde bei der Zusammensetzung der Möllungen folgende Formel festgehalten:

Kalk = 2mal der Kieselsäure,
Kieselsäure = 2mal dem Baryt.

Indem man Dolomit als Kalkstein verwendete, wurde die Magnesia mit dem Kalk addirt. Die Erfahrung hat diese Formel als richtig bestätigt; bei Erblasen von 82procentigem Ferromangan hat dieselbe gestattet, sowohl zu Terrenoire, wie zu Tamaris ein Ausbringen an Mangan von 72 bis 75 Proc. zu erzielen ¹⁾.

Der Schwefel aus dem schwefelsauren Baryt bringt keinen Schwefel im Rohmangan; eine geringe Menge wird mit den Gasen als SO₂ abgeführt, der Rest geht in die Schlacke über, und zwar theils als Schwefelcalcium und theils als Schwefelmangan, ohne dass man Spuren von schwefelsaurem Baryt wiederfindet. Man hatte in der That zunächst die Gesamtmenge des Schwefels in der Schlacke bestimmt. Andererseits hatte man, nachdem man ein bestimmtes Gewicht dieser auf einem Reibstein von Porphyr fein zerriebenen Schlacke einer fortgesetzten Röstung unterworfen hatte, um die darin enthaltenen Schwefelmetalle in Oxyde und die alkalischen erdigen Schwefelverbindungen in schwefelsaure Salze zu verwandeln, den schwefelsauren Kalk bestimmt und den schwefelsauren Baryt gesucht, welcher darin nicht gefunden wurde. Endlich wurde der mit dem Mangan verbundene Schwefel bestimmt, indem man die Röstung desselben Gewichtes Schlacke in einer Porzellanröhre vor-

¹⁾ P o u r c e l hat im Januar 1882 die Ferromangan-Fabrikation zu Tamaris eingeführt, indem er sofort ein 84procentiges Ferromangan erzeugte.

nahm, so dass die durch die Oxydation des Schwefelmangans gebildete Schwefligsäure in einer Lösung von Chlorbaryum aufgefangen wurde, in welcher ein Chlorstrom hingeleitet wurde. Indem der aus dieser Röstung gelieferte Rückstand wie vorher behandelt wurde, um den darin enthaltenen Schwefel als schwefelsauren Kalk und schwefelsauren Baryt zu bestimmen, wurde der mit dem Kalk verbundene Schwefel gefunden.

Bei der Möllierung A, welche 50- und 52procentiges Ferromangan ergeben hatte, mit einem Ausbringen an Mangan, welches nicht über 50 Proc. des in den Hochofen eingeführten betragen hatte, war die Gicht zusammengesetzt wie folgt:

		Eisen	Mangan
Manganerz	1500	157	500
Ungerösteter Spatheisenstein	200	60	5
		<hr/>	<hr/>
		217	505
Feldspath			200
Schwefelsaurer Baryt			150

Die Analyse der aus dem Hochofen kommenden Schlacke ergibt:

SiO ₂	29,75
Al ₂ O ₃	10,45
CaO	22,75
MgO	0,37
BaO	7,87
MnO	26,08
Fe	1,04
S	2,04
KO	nicht best.
	<hr/>
	100,35

Der zweite Versuch wurde im Monat September desselben Jahres mit kalkhaltigen Erzen aus Toskana und Erzen aus Romanèche ausgeführt:

	Mn	Fe
Kalkhaltiges Erz	29,85	7,85
Erz aus Romanèche	40,00	1,50

Die Analysen der Gangarten ergaben:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	BaO
Kalkhaltiges Erz	0,40	1,80	20,00	—
Erz aus Romanèche	6,20	—	—	13,00

Bei der Zusammensetzung der Möllierungen dieses Versuches wurden dieselben Behandlungsweisen befolgt, wie für die Möllierungen B. Der Zweck, sofort 62procentiges Ferromangan zu bekommen, wurde leicht erreicht. Bei Zusatz einer gewissen Menge Erz von Romanèche im Möller stieg am 11. September der Gehalt schon auf 67 Proc. und erreichte 70 Proc. am 15. September bei einem durchschnittlichen Ausbringen von 67 Proc., was man theilweise der Windtemperatur verdankte, welche auf 750° gebracht werden konnte. Die Erzbestände wurden am 20. September erschöpft. Die Gase waren brennbar gemacht worden, indem man jeder Gicht etwa 80 Kilogramm Gaskohlen aus Montrambert zusetzte; man

konnte dieselben benutzen zum Heizen einer Kesselbatterie. Der Niedergang der Gicht war beständig halb so rasch gehalten worden, wie beim Gang auf Bessemer-Roheisen; der Brennmaterialienverbrauch schwankte zwischen 1800 und 2000 Kilogrm. für die Tonne Metall.

Ohne Zweifel ist ein harter, dichter Koks nicht unbedingt nöthig für eine solche Fabrikation; der Koks aus den Gasretorten, selbst wenn er schwefelhaltig ist, wird wohl genügend sein, besonders wenn er in einem Hochofen von 15 Meter Höhe verbraucht wird; aber sein Aschengehalt darf nicht 8 bis 10 Proc. übersteigen; darin liegt der Schwerpunkt. Die Erfahrung hat in der That bewiesen, dass man nicht nöthig hat, die Windpressung über 10 Centim. Quecksilber zu bringen, vorausgesetzt, dass man die Formen 20 bis 25 Centim. in das Gestell hineinragen lässt. Mit dem Vortheil einer grossen Regelmässigkeit beim Niedergang der Gichten verbindet man auf diese Weise noch den nicht minder grossen Vortheil, die Wände des Vorherdes und Gestells aus Graphit längere Zeit unverzehrt zu behalten. — Die Verwendung der Graphitmaterialien zum Bau der Bodensteine und Gestelle der Hochöfen hat sich in La Voulte und in Tamaris verbreitet. Man hat dieselben bei allen Hochöfen angewendet, gleichwohl welche Roheisensorten in denselben erzeugt werden sollten. Eine kleine Menge Wasser ist genügend, um die äusseren Wandungen und Formöffnungen zu kühlen, indem das Leitungsvermögen der Graphitziegel etwa 12mal grösser ist, als das der aus feuerfestem Thon hergestellten Steine. — Die Erscheinungen des Verflüchtigens oder Mitreissens von Manganoxydoxydul und Kalk stören die Möllerberechnungen; die Schmelzmaterialien langen nicht bis zu den Formen an, wie solche an der Hochofengicht aufgegeben worden sind. Wenn die Vorherd- und Gestellwände keine Stoffe liefern können, welche die chemischen Reactionen des Schmelzens stören, so lassen sich Legirungen von Eisen, Mangan und Chrom; Eisen, Mangan und Wolfram; Silicium, Mangan und Eisen, welche auf der Pariser Ausstellung i. J. 1878 zu sehen waren, im Hochofen methodisch darstellen. Man sollte das Graphitgestell auf alle Fälle zur Darstellung der reichhaltigen Ferromangansorten anwenden; dasselbe tritt ein als ein wichtiges Hilfsmittel für die Regelmässigkeit der Produkte. So hat Pourzel mit wohl gemöllerten Erzbeständen Monate lang eine Fabrikation von Ferromangan mit 82 Proc. Mangan im Durchschnitt führen können, ohne Abweichungen von mehr als ein bis zwei Einheiten im Gehalt.

Als man i. J. 1876 34 Gichten in 24 Stunden, statt 52 bei Darstellung von Bessemerroheisen, durchbrachte, bei einer Windpressung von 12 Centim. und 750°, lieferte der Hochofen regelmässig 72-, 75- und 77procentiges Ferromangan, und zwar bei einer durchschnittlichen Produktion von 12 Tonnen in 24 Stunden; das Ausbringen an Mangan schwankte zwischen 64 und 70 Proc., dasselbe erreichte an einem Tage 72 Proc.; der Brennmaterialverbrauch betrug 2700 Kilogrm. für die Tonne Roheisen und kam nicht unter 2400 Kilogrm. Die Gicht war zusammengesetzt aus 1200 Kilogrm. Erzen, deren mittlerer Gehalt

37 Proc. betrug, einschliesslich 250 Kilogrm. eines feinen Erzes, welches aus regenerirtem Manganchlorür herrührte und welches, in den Möller als Schlamm eingeführt, grösstentheils durch den Gasstrom weggerissen wurde. Die Analyse der Schlacke, welche einem Abstich 75procentigen Ferromangans entsprach, ergab nachstehende Resultate:

SiO ₂	26,65
CaO	37,60
MgO	2,20
Al ₂ O ₃	7,10
BaO	8,55
FeO	1,40
MnO	14,97 oder Mn = 11,60
S	1,70
		<hr/> 100,17

Bei Erzen mit einem Mangangehalt unter 40 Proc. besteht der einzige, bei der Ferromangan-Fabrikation mit 72 bis 77 Proc. Mangan gefundene Uebelstand darin, dass das Gestell ansetzte und der Boden nach einigen Betriebswochen stieg. Dieser Uebelstand, welcher hauptsächlich zu befürchten ist, wenn man Roheisensorten darstellt, welche reich an Silicium und Mangan sind, besteht nicht mehr, selbst bei Erzeugung von 82- und 85procentigem Ferromangan, sobald die Möllerung reichhaltig ist, d. h. wenn die Schlackenproduktion das Ausbringen an Metall nicht übersteigt. — Bei der folgenden Fabrikation wurde nur mit den 2 Seitenformen und zwar mit Düsen von 90 Millim. Durchmesser geblasen. Die Windpressung wurde auf 12 Centim. an den Düsen gehalten, die Windtemperatur schwankte zwischen 680 und 715°. Der Möller für 82procentiges Metall wurde am 9. Dec. 6 Uhr Abends im Ofen aufgegeben. Am 12. Dec. 6 Uhr Morgens bestand der Abstich aus 81procentigem und am 13. Dec. aus 84procentigem Ferromangan; die übrigen haben einen Mangehalt zwischen 81 und 84,50 Proc. Die verarbeiteten Erze sind solche aus Huelva und aus Almeria (Spanien).

Möller für 82procentiges Ferromangan.

		Fe	Mn
Erz aus Huelva . . .	480	14	252
Erz aus Almeria . . .	200	3	100
Erz aus Tafna . . .	20	11	—
	<hr/> 700	<hr/> 28	<hr/> 352
			$\times 0,75 = 264$ Mn
Kalkstein	220		28 Fe
Schwefelsaurer Baryt .	60		23 C + Si
	<hr/> 980	<hr/> Ausbringen	<hr/> 315 Kilogrm.

Die mit einem Ausbringen an Mangan von 75 Proc. der verbrauchten Menge berechnete Ausbeute betrug 315 Kilogrm. Ferromangan mit 83,50 Proc. Mangangehalt. Der Mangangehalt war verschieden, aber das durchschnittlich erzielte Gewicht kam nahe an 315 Kilogrm. Die Koks menge für die Gicht betrug 850 Kilogrm., der mittlere Verbrauch für die Tonne betrug demnach 2700 Kilogrm. Die einem Abstich von

83procentigem Ferromangan entsprechende Schlacke hatte bei der Analyse ergeben :

SiO ₂	27,75
CaO	39,50
MgO	4,00
BaO	3,90
Al ₂ O ₃	15,25
FeO	Spuren
MnO	7,56 Mn = 5,80
Schwefel	1,80
	<hr/> 99,76

Analyse von 2 Ferromanganproben.

	Nr. 1	Nr. 2
Mangan	81,242	84,573
Eisen	12,120	8,550
Kohlenstoff	6,600	6,650
Silicium	0,093	nicht best.
Phosphor	nicht best.	0,234
	<hr/> 100,055	<hr/> 100,007

Die Gase waren genügend brennbar. Mit einem in Rücksicht auf seinen Aschengehalt besseren Koks hätte man sicherlich eine höhere tägliche Produktion erzielen können und vielleicht ein besseres mittleres Ausbringen an Mangan. Der Einfluss des mehr oder weniger reichhaltigen Möllers ist bei Rohmangan noch mehr wie bei Roheisen bedeutend in Hinsicht der Brennmaterialersparniss, der täglichen Produktion und der Regelmässigkeit der Produkte. Im übrigen ist auch die Zeit, während welcher die Schmelzmaterialien im Hochofen bleiben, einer der wichtigsten Faktoren eines vortheilhaften Betriebes; deshalb erschien es vortheilhaft, bei der verhältnissmässig hohen Temperatur, 200 bis 2500°, mit welcher man beständig die Gase aus dem Hochofen entweichen sah, anzunehmen, dass ein Ofen von 20 Meter Höhe das Brennmaterial besser ausgenutzt hätte, wie ein Ofen von 15 Meter.

Bei der Fabrikation von Ferromangan ist ein Ofen viel weniger Störungen ausgesetzt, wie unter allen anderen Umständen. Die Hauptsache liegt einzig und allein in der Regelmässigkeit der Beschickungen, und demnach in der Genauigkeit der Analysen der Rohmaterialien. Als dann sind weder eine Verstockung, noch ein Festsetzen der Gichten, noch ein Fallen derselben zu befürchten. Nach Terrenoire hat die Hütte zu Tamaris die reichhaltigen Legirungen fabricirt, indem dort dieselben Grundsätze angewandt wurden, und dort, wie zu Terrenoire, haben die Resultate bestätigt, dass das Laboratorium diese Fabrikation in beinahe absoluter Weise beherrscht. Jedoch wurden zu Tamaris mit einem besseren Koks, welcher 10 Proc. Asche enthielt, vortheilhaftere Resultate erzielt. Im März 1882 wurden z. B. 391 800 Kilogrm. 82procentiges Ferromangan erzeugt, d. h. 12 600 Kilogrm. in 24 Stunden, bei einem Verbrauch von 2 450 Kilogrm. Koks und 2 711 Kilogrm. Erz für die Tonne Metall. Das Ausbringen an Mangan schwankte zwischen 73 und 75 Proc. Die Verwendung von zinkhaltigen Erzen hat bei der

Ferromanganfabrikation noch grössere Uebelstände als bei jeder andern; in wenigen Tagen sind die Gasleitungen durch Zinkschwamm verstopft. — Zum Schluss folgt eine Analyse des bei Anwendung eines Carthagenerzes im Möller erzeugten Staubes, und eine Analyse von auf einer kalten Wand abgesetztem Staub.

Z i n k s c h w a m m.			
Unlöslich	1,80	
Mn ₃ O ₄	4,50	Mn = 3,34
Fe ₂ O ₃	2,23	Fe = 1,56
ZnO	79,25	Zn = 63,40
Al ₂ O ₃	0,30	
CaO	3,58	
BaO	1,31	
Wasser	nicht bestimmt	
		<hr/>	
		92,97	

Von den Gasen mitgerissener Staub zeigte einen Glühverlust von 12,75 Proc.; dieser Verlust bezieht sich hauptsächlich auf brennbare Stoffe.

			Unlöslich	27,50		
Unlöslich	{	SiO ₂	. 62,00	Mn ₃ O ₄	. 31,90	Mn = 23,00
		BaO	. 33,39	Fe ₂ O ₃	. 8,56	Fe = 5,98
		CaO	. 2,00	ZnO	. 1,70	Zn = 1,36
		Oxyde	. 1,90	Al ₂ O ₃	. 3,31	
			<hr/>	CaO	. 12,20	
		99,29	BaO	. 1,57		
			Glühverlust	12,75		

Dazu bemerkt Stöckmann¹⁾, eine so hohe Windtemperatur sei gar nicht erforderlich, da er bei einer Windtemperatur von nur 420° in einem gewöhnlichen Hochofen eine Manganreduction über 80 Proc. erzielt habe, allerdings bei einer Schlacke, in welcher der Sauerstoff der Erdbasen (Kalk, Magnesia und Thonerde) mindestens ebenso gross oder grösser war als der Sauerstoff der Kieselsäure. Eine solche basische Schlacke ist erforderlich, sonst hat man entweder zu grosse Manganverluste durch dieselbe, oder man erzeugt bei hoher Temperatur Ferromangansilicium. Die von Pourcel betonte Nothwendigkeit eines Graphitgestelles zeigt, dass man in Terrenoire eine fressende Schlacke hatte, welche nicht genügend Kalk und in Folge dessen zu viel Manganoxydul enthielt, welches die Gestellwände heftig angreift. — Die richtigen Bedingungen zur Erzeugung von Ferromangansilicium sind einfach saure Schlacke und hohe Temperatur, d. h. die schlackengebenden Bestandtheile, wie sie in der Möllung und Koksasche vorhanden sind, also Kieselsäure, Thonerde, Kalk und Magnesia, unverändert zusammengeschmolzen, eine saure Schlacke geben müssen. In Wirklichkeit ist die aus dem Ofen kommende Schlacke basisch, weil ja ein grosser Theil der Kieselsäure reducirt und zur Erzeugung von Ferromangansilicium verwendet wird. Pourcel wird schon längst Ferromangansilicium gehabt

1) Stahl und Eisen 1885 S. 487.

haben, ohne es zu wissen; dasselbe ist im Stahlwerke als Ferromangan gebraucht und hat hierbei das auffallende beruhigende Verhalten gezeigt. Stöckmann meint, es sei vielleicht vortheilhaft, ein siliciumreiches Ferromangan in der Stahlfabrikation zu verwenden. Die Verwendung von Schwerspath ist zwecklos (vgl. J. 1884. 149).

J. W. Neill¹⁾ beschreibt die Kobalt- und Nickelerzgruben in Missouri. — A. Ossent²⁾ das Vorkommen von Nickelerzen in Wallis.

Die Fonderie de Nickel et métaux blancs in Paris (D. R. P. Nr. 29 547) will zur direkten Gewinnung von schmiedbarem Ferronickel und Ferrokobalt Rohsteine entweder unmittelbar verwenden, oder zunächst durch Zusammenschmelzen entsprechender Mengen von Nickelkobalt und Chromerzen ein für das jedesmalige Endmetall besonders geeignetes Ausgangsprodukt herstellen. Bei dem Zusammenschmelzen dieser Erze darf jedoch derjenige Hitzegrad, bei welchem ein Abscheiden des Eisens eintreten würde, nicht ganz erreicht werden. Diese Zwischenstufen bezieh. die Rohsteine selbst werden in einem geeigneten Tiegel oder Ofen mit Ferrocyankalium und Mangansuperoxyd zusammengeschmolzen; beim Abstiche wird dann noch eine geringe Menge Aluminium hinzugefügt. Je nach der Beschaffenheit, welche für das Endprodukt angestrebt wird, und je nach dem ursprünglichen Eisengehalte der Erze kann von vorn herein eine grössere oder geringere Menge von Schmied- oder Gusseisen zugesetzt und dadurch ein mehr oder minder weiches und schmiedbares bezieh. auch ein härteres Metall erzielt werden. Verwendet man z. B. eine Legirung von 70 Proc. Nickel und 30 Proc. Eisen mit ganz geringem Schwefelgehalt, so nimmt man für die Schmelzmasse 71,9 Th. Nickelschmelze, 12 Th. Mangansuperoxyd, 16 Th. Ferrocyankalium und 0,1 Th. Aluminium. Benutzt man dagegen einen Nickelrohstein von etwa nur 25 Proc. Reingehalt mit 64 Proc. Eisen und 11 Proc. sonstigen Beimischungen, so stellt man das Schmelzgut am geeignetsten aus 82 Th. Nickelschmelze, 8 Th. Mangansuperoxyd und 10 Th. Ferrocyankalium zusammen. — Die durch das beschriebene Schmelzverfahren gewonnenen Legirungen sollen sich durch vollkommene Schmiedbarkeit und besonders auch dadurch auszeichnen, dass sie diese Eigenschaft selbst nach einem zweiten Umschmelzen vollständig behalten und somit einerseits gleich schmiedbare Barren erzeugt und andererseits alle Abgänge und misslungenen Arbeits- bezieh. Gussstücke wieder verworthen werden können.

Aluminium und Magnesium.

Zur Gewinnung von Magnesium will Gerhard in Wolverhampton (Engl. P. 1884 Nr. 16 651) eine Lösung von 228 Th. Magnesiumsulfat und 132 Th. Ammoniumsulfat in 35 000 Th. Wasser

1) Engineering Mining Journ. 39 S. 108.

2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 333.

auf 65 bis 100° erwärmt durch den elektrischen Strom zersetzen. Magnesiumbronze soll erhalten werden, wenn man dem Bade noch 550 Th. Cyankalium und 550 Th. Ammoniumcarbonat zusetzt und eine Kupferanode verwendet. (Ob sich aus wässerigen Lösungen vortheilhaft Magnesium herstellen lässt, ist sehr zu bezweifeln)¹⁾.

Nach E. v. Püttner in Hohenlohehütte bei Kattowitz (D. R. P. Nr. 31319) wird gebrannter Magnesit, Dolomit oder ein anderes Magnesium haltiges Mineral mit Kohle oder mit Kohle und Eisenoxyd innig gemengt und in passenden Muffeln o. dgl. einer starken Weissglühhitze ausgesetzt. Im ersteren Falle soll die innige Berührung des glühenden Kohlenstoffes mit dem Magnesium haltigen Gase in der Weise auf die Magnesia wirken, dass sich Kohlenoxydgas bildet und das frei werdende Magnesium bei der erwähnten Temperatur gleichfalls in Dampfform entweicht. Durch Einleiten von reducirenden oder indifferenten Gasen in das Reduktionsgefäss kann die Ausbeute von metallischem Magnesium nicht unbeträchtlich erhöht werden (vgl. J. 1882. 121). Bei Mitverwendung von Eisenoxyd soll das gebildete Eisen die Reduction begünstigen. Das gebildete Magnesium entweicht nun in Dampfform aus dem Reduktionsgefässe und kann in einer Vorlage von bekannter Form aufgefangen bez. condensirt werden. Hiernach hätte also die Gewinnung des Magnesiummetalles mit der des Zinkes die grösste Aehnlichkeit; indess erfordert die Destillation des Magnesiummetalles nicht allein in der innigeren Mischung -der Beschickung, sondern auch in der Auswahl der zur Verwendung kommenden feuerfesten Materialien bei weitem eine grössere Sorgfalt. So dürften möglichst Thonerde reiche Bauxite, mit Dolomit oder Magnesit versetzt, zur Anfertigung von Destillirgefässen das am besten geeignete Material darbieten, da diese Mischung höchst feuerbeständige, feste und harte Produkte ergibt. (Der Vorschlag hat wenig Aussicht auf Erfolg; vgl. J. 1884. 160.)

Die Chemische Fabrik auf Aktien, vormals E. Schering in Berlin empfiehlt in einem Rundschreiben folgende Flammenmischungen:

Für weisses Feuer	{ 1 Th. Schellack 6 Th. salpetersaurer Baryt 2,5 Proc. Magnesiumpulver	{ beide zusammengeschmolzen und dann gemahlen
Für rothes Feuer	{ 1 Th. Schellack 5 Th. salpetersaurer Strontian 2,5 Proc. Magnesiumpulver	{ beide zusammengeschmolzen und dann gemahlen

Diese Flammenmischungen verwendet man entweder in der Weise, dass man dieselben, je nachdem man grösseren oder geringeren Erfolg erzielen will, in Streifen von etwa Fingerbreite streut und diese an einem Ende anzündet, oder aber, indem man sie in Zinkröhren füllt und so Magnesiumfackeln herstellt. Bei Gelegenheit des Fackelzuges, welcher am 31. März d. J. zu Ehren des Fürsten Bismarck veranstaltet wurde.

1) Vgl. Wagner-Fischer: Chemische Technologie 12. Aufl. S. 114.

betheiligte sich diese Fabrik mit 1000 Stück solcher Magnesiumfackeln. Diese waren 1,5 Meter lang, 2 Centim. dick und hatten Hülzen aus ganz dünnem Zinkblech Nr. 2; letzteres verbrennt mit der Füllung.

L. Lossier in Genf (*D. R. P. Nr. 31 089) will Aluminium aus seinen natürlichen Silicaten mittels Elektrolyse gewinnen. Zur Bildung des elektrolytischen Bades wird Fluoraluminium allein oder mit Alkalichloriden gemischt in einem Tiegel geschmolzen. Die aus Presskohle oder Koks hergestellte Anode ist auf ihrer ganzen Länge mit Aluminiumsilicat bedeckt, welches, in Teigform aufgelegt, gut ausgetrocknet worden ist. Unter dem Einflusse des Stromes einer dynamo-elektrischen Maschine soll das Fluoraluminium zersetzt werden, das Aluminium sich in geschmolzenem Zustande an der Kathode abscheiden und angeblich an der Oberfläche des Bades bleiben. Das an der Anode ausgeschiedene Fluor soll mit dem vorhandenen Aluminiumsilicate und der Kohle Fluoraluminium bilden, welches im Bade bleibt, und Siliciumfluorid nebst Kohlenoxyd, welche entweichen. Ein Theil des durch den Strom zersetzten Aluminiumfluorids wird auf diese Weise wiederhergestellt. Da aber in bedeutender Menge Fluorsilicium gebildet wird, so muss das verloren gegangene Fluor durch einen entsprechenden Zusatz von Fluoraluminium ersetzt werden, welches man von Zeit zu Zeit durch den Trichter in die negative Zelle des Tiegels schüttet. (Die praktische Ausführbarkeit dieses Vorschlages dürfte doch wohl an den unangenehmen Eigenschaften des Fluors scheitern). Zur Gewinnung von Aluminiumfluorid schmilzt Lossier ein Gemisch von Aluminiumsilicat und einer beliebigen Fluorverbindung (Kryolith, Flussspath o. dgl.) und giesst die sehr flüssige Masse in Platten oder Klötzen, ähnlich wie die Schlacken der Hochöfen. Die so erhaltene Masse ist ein Gemisch von Aluminiumfluorid und von kieselsaurem Aluminium und Natron oder Kalk; dieselbe zerfällt von selbst beim Erkalten und kann mit Leichtigkeit in ein grobkörniges Pulver verwandelt werden. Das so erhaltene Pulver wird dann zu gleichen Theilen mit Kochsalz gemischt und das Ganze bei Rothglühhitze geschmolzen. Die flüssige Masse scheidet sich in zwei Theile, wovon der leichtere Theil sehr leichtflüssig ist und sowohl das Salz, als das Fluoraluminium enthält, während der andere Theil, hauptsächlich aus Natriumaluminiumsilicat oder Calciumaluminiumsilicat bestehend, glasig bleibt und sich am Boden des Tiegels absetzt. Man giesst beide Theile des Inhaltes besonders und behandelt den ersten mit Wasser, um das Salz vom unlöslichen Aluminiumfluorid zu trennen.

Um Aluminium nach Cowles (Am. P. Nr. 324 659) herzustellen, soll Thonerde mit Kohlenpulver gemischt durch den elektrischen Strom reducirt werden unter Zusatz eines Metalles, welches nachher durch Amalgamation wieder zu entfernen ist. (Die Ausführbarkeit dieses Vorschlages muss Referent bezweifeln).¹⁾

1) Vgl. Wagner-Fischer: Chemische Technologie 12. Aufl. S. 112.

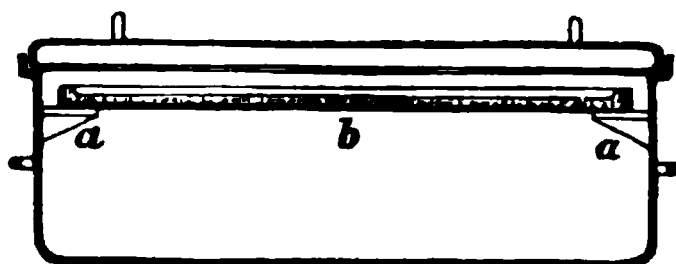
Nach J. Boguski und Zdziarski (Engl. P. 1884 Nr. 3090) sollen zur Herstellung von Aluminiumbronze Aluminiumverbindungen, z. B. Kryolith, unter Anwendung einer Kupferanode elektrolytisch zerlegt werden. Der Vorschlag ist nicht neu (vergl. Muspratt-Kerl S. 574).

Zur Darstellung von Aluminium will F. Lauterborn¹⁾ einen Ofen mit Koks füllen, diesen anblasen und dann ein Gemenge von Aluminiumsulfat, kohlensaurem Natrium und Schwefelantimon eintragen. Das nach der Zersetzungsgleichung: $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{C} = 6\text{Na}_2\text{S} + 9\text{CO}_2 + 4\text{Sb}$ gebildete Antimon soll dem Aluminiumsulfate Schwefel entziehen unter Bildung von Natriumsulfantimoniat: $2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{Na}_2\text{S} + 4\text{Sb} + 12\text{C} = 4\text{Na}_3\text{SbS}_3 + 4\text{Al} + 12\text{CO}_2$. Da aus dem Sulfantimoniate durch Schmelzen mit Soda wieder Antimon erhalten wird, so soll bei fortgesetztem Betriebe nur schwefelsaure Thonerde, Soda und Kohle erforderlich sein und Schwefelnatrium als Nebenprodukt erhalten werden. (Die in der Quelle angegebenen Formeln sind falsch.)

J. Seymour²⁾ will zur Herstellung von Aluminium 100 Th. Zinkerze, 50 Th. Kaolin, 125 Th. Anthracit, 15 Th. Perlasche und 10 Th. Kochsalz in Retorten aus Graphit erhitzen (vgl. J. 1884. 160). — Nach einem ferneren Vorschlage (Engl. P. 1884. Nr. 1639) soll ein Gemenge von 60 Th. Kaolin, 60 Th. Galmei, 120 Th. Holzkohle und Steinkohle und 3 Th. Salz geglüht werden, um eine Legirung von Aluminium und Zink zu erhalten, aus welcher das Zink abdestillirt werden kann. (Erfolg ebenfalls sehr zweifelhaft.)

L. Henne in Halle (*D. R. P. Nr. 32 644) will zur Herstellung von Aluminium Thonerde oder Schmirgel durch Kalium oder Natrium reduciren, welche durch Glühen der Carbonate mit Kohle erzeugt werden. Zu diesem Zwecke wird der viereckige Tiegel bis zu den An-

Fig. 19.



sätzen *a* (Fig. 19) mit der Mischung des betreffenden Carbonates und Kohle gefüllt. Auf die Ansätze *a* wird der mit Chamotte gefütterte Teller *b* gesetzt, auf welchen die Thonerde zu liegen kommt. Nachdem der Deckel aufgesetzt und zur Dichtung mit Lehm verstrichen ist, setzt man das Gefäß

der Weissglühhitze genügende Zeit je nach seiner Grösse aus. Das sich entwickelnde Reductionsgas streicht durch den Zwischenraum, welcher zwischen dem Teller *b* und der Innenwand bleibt, in die Höhe und erreicht hier die glühende Thonerde, die angeblich dadurch in das entsprechende Oxyd und Aluminium zerfällt, von welchem das Metall später durch Schlemmen o. dgl. getrennt wird (vgl. J. 1884. 1319).

1) Eisenzeit. 1885 S. 150.

2) Scientif. Amer. Suppl. 1885 S. 7824.

M. Herzog¹⁾ stellt die angeblich in Amerika gebräuchlichen Verfahren zur Herstellung von Aluminium zusammen. (Thatsächlich sind es nur die bekannten Vorschläge. Uebrigens sind anscheinend auch in diesem Jahre keinerlei Fortschritte in der Herstellung des Aluminiums gemacht)²⁾.

Kupfer.

Nach Peters³⁾ sind auf amerikanischen Kupferhütten folgende Kupferproben üblich: 1) Bei der Cyankalium-Titrirprobe haben 4,5 Proc. Zink noch keinen merklichen Einfluss auf das Proberesultat. 5 Proc. Zink in einem kieseligen Kupfererz, welches nur noch Eisen enthält, verursachen einen Fehler von 0,22 Proc., welcher mit der Menge des Zinks steigt. Arsen und Antimon in geringen Mengen, 1 Proc. oder weniger, veranlassen eine Differenz von 0,5 Proc. Kupfer oder mehr, und bei grösseren Mengen wird die Probe ganz unbrauchbar. Ein Fehler kann noch entstehen durch einen Rückhalt von Kupfer in durch Ammoniak gefälltem Eisenoxydhydrat, welches dann nochmals in wenig Salzsäure aufgelöst und wieder mit Ammoniak versetzt werden muss. Bei Abwesenheit von Zink, Antimon und Arsen gibt diese Probe hinreichend genaue Resultate und ist bei ihrer Einfachheit vielfach in Anwendung, namentlich auch zur Bestimmung geringer Kupfermengen in Schlacken. 2) Fällung des Kupfers durch Zink empfiehlt sich da, wo Unreinigkeiten die Cyankaliumprobe ausschliessen. Zur Vermeidung des Trocknens des Fällkupfers kann man dasselbe lösen und mit Cyankalium titrieren. 3) Colorimetrische Probe dient zur Bestimmung geringer Kupfermengen (nicht über 1,5 Proc.), z. B. in Aufbereitungsabgängen und Schlacken. 4) Die elektrolytische Probe eignet sich für jede Art Erz und jeden Kupfergehalt und gibt sehr genaue Resultate, (s. Elektrizität). 5) Trockene Probe für von Schwefel und anderen Metalloiden freie Erze des Obernsees. Die englische trockene Probe, wie sie u. A. in Swansea ausgeführt wird (a. a. O. 1868. 24), ist umständlich und ungenau; sie erfordert eine Anzahl Röstungen und Schmelzungen und die Raffination des dabei erfolgenden Schwarzkupfers gibt grosse Verluste. Die Obernseeprobe dagegen, welche mit Kupfer und schwefelfreien Erzen, auch Raffinirschlacken ausgeführt wird, ist weit einfacher und verläuft schneller, das Schwarzkupfer kann bei niedrigerer Reductionstemperatur erhalten werden und es bedarf keiner Raffination desselben. Zur Erhaltung genauer Resultate erfordert die Probe jedoch Uebung. Das Probirgut von der Aufbereitung enthält 10 bis 97 Proc. Kupfer theils mit Eisenoxyd, theils mit Quarz, sowie 3 bis 10 Proc. metallisches Eisen von den Pochstempeln. Als Flussmittel dienen

1) Techniker 1885; Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1885 S. 314.

2) Vgl. Wagner-Fischer: Chemische Technologie 12. Aufl. S. 112.

3) Engineering Mining Journ. 39 Nr. 16; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 366.

schwefelfreies Natriumbicarbonat, Borax, gereinigter Weinstein, Eisenoxyd, Sand und Schlacken vom Schmelzen der Proben. Der Ofen nimmt 6 10 Centim. hohe hessische Tiegel auf, welche innen mit einem Ueberzug von feuerfestem Thon und Sand versehen sind. Man muss zur Erzielung guter Resultate die Schmelzung möglichst abkürzen und es bedarf dazu eines recht heissen Ofens, guten Brennmaterials und lebhaften Zuges, wo dann das Schmelzen gewöhnlich 20 Min., bei strengflüssigem Probirgut 25 bis 30 Min. dauert. Schmilzt man länger, so erfolgt ein um 2,5 bis 6 Proc. zu schwerer unreiner König. Nachstehende Zusammenstellung ergibt die Beschickungen für verschiedene Substanzen in Grains (zu je 65 Milligrm.):

Nr.	Probe- menge	Erz Proc. Cu	Borax	Soda	Schlacke	Wein- stein	Sand	Eisen- erz
1	1000	92	60	55	200	300	—	—
2	1000	86	60	60	180	300	—	—
3	500	60	100	80	—	300	—	—
4	500	33	150	160	—	300	150	—
5	500	20	190	200	—	300	175	—
6	500	35	140	140	—	300	—	100
7	500	5 bis 20	200	200	—	300	—	—

Nr. 1 u. 2 erfordern weniger Flussmittel, weil die neutrale Schlacke hinreichend Decke für das geschmolzene Kupfer gibt. Man wägt bei den folgenden ärmeren Proben weniger ein, weil es sonst eines zu bedeutenden Zusatzes von Flussmitteln bedürfte. Nr. 3 enthält genügend Eisenoxyd zur guten Schlackenbildung. Nr. 4 u. 5 enthalten mehr Eisenoxyd und bedürfen deshalb grösserer Mengen Sand. Nr. 6 u. 7 sind Raffinirschlacken und kieselreiche Erze. Enthält das Erz merklich metallisches Eisen, so setzt sich Roheisen am Kupferkönig an, welches vor dem Wägen abgepickt wird. Die Proben schwanken selten um 1 bis 2 Hundertstel. Für Schlacken mit $\frac{1}{2}$ bis 1 Proc. Kupfer gab die colorimetrische Probe ein nur 0,05 Proc. niedrigeres Resultat, als die trockene Probe. Der Kupferverlust durch Verschlackung, etwa 0,25 Proc., wird ausgeglichen durch eine geringe Eisenmenge des Königs.

Ueber die Verbindungsform des im Raffinadkupfer enthaltenen Schwefels hat W. Hampe¹⁾ Versuche ausgeführt, nach denen er seine frühere Ansicht (J. 1874. 125), der Schwefel sei als Schwefligsäure vorhanden, aufgegeben hat. Drei Mansfelder Kupfer hatten folgende Zusammensetzung:

1) Chem. Zeit. 1885 S. 1334.

	I.	II.	III.
Kupfer	98,9048	99,5200	99,6125
Silber	0,0287	0,0280	0,0292
Blei	0,0208	0,0232	0,0200
Arsen	0,0223	0,0228	0,0172
Antimon	0,0059	0,0031	0,0023
Nickel	0,2200	0,2142	0,2112
Eisen	0,0029	0,0039	0,0039
Sauerstoff . . .	0,7464	0,1546	0,0752
Schwefel	0,0036	0,0021	0,0024
	<hr/> 99,9627	<hr/> 99,9719	<hr/> 99,9739

I. übergares Kupfer, nach 9stündigem Einschmelzen und 4stündigem Oxydiren;
 II. dicht gepoltes Raffinad, nach 1½stündigem Dichtpolen; III. zähe gepoltes
 Raffinad, nach 1stündigem Zähepolen.

Je 50 Grm. Feilspäne wurden mit einer Lösung von 350 Grm. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 200 Kubikcentim. Salzsäure und 1 Liter Wasser bei mässiger Wärme gelöst, dann wurde filtrirt. Der geringe schwarze Rückstand enthielt 0,0022 bezieh. 0,0007 und 0,0014 Proc. Schwefel. Diese Ergebnisse stellen es ausser Zweifel, dass Kupfer trotz seines Sauerstoffgehaltes auch noch Halb-Schwefelkupfer enthalten kann; besonders auffallend ist dies bei dem hohen Sauerstoffgehalte von 0,7464 Proc. des übergaren Kupfers. Da in allen Fällen der als Halb-Schwefelkupfer gefundene Schwefelgehalt geringer ist als die nach der Chlormethode gefundenen Gehalte, so erscheint es wahrscheinlich, dass die Kupfer neben Halb-Schwefelkupfer auch noch etwas eingeschlossene Schwefligsäure enthalten (vgl. J. 1884. 164).

Nach A. Ledebur¹⁾ muss der Sauerstoffgehalt des Kupfers und anderer Metalle durch Glühen im Wasserstoffstrome bestimmt werden, da derselbe nicht selten mit einem Theile des Metalles zu Oxydul verbunden von dem übrigen Metalle gelöst ist, so dass z. B. das Glühen im Stickstoffstrome denselben nicht frei machen kann. War der Sauerstoff einfach gelöst und entweicht er beim Erstarren, z. B. beim Silber, so veranlasst er undichte Güsse (vgl. J. 1882. 245). Legirt man in einem solchen Falle das betreffende Metall mit einem anderen Körper, dessen chemische Verwandtschaft zum Sauerstoffe in der betreffenden Temperatur stärker ist, so dass derselbe eine wirkliche chemische, beim Erstarren nicht zerfallende Verbindung mit demselben eingeht, so muss offenbar die Gasentwicklung, das Spratzen, aufhören oder nachlassen, sofern nicht etwa noch eine andere Ursache dafür vorhanden ist. Aus diesem Grunde jedenfalls wird das Spratzen des Silbers abgemindert, wenn Kupfer mit demselben legirt wird; noch kräftiger als Kupfer wirkt das leicht oxydirbare Zink. Dass durch dieses Mittel das Uebel nicht immer vollständig zu beseitigen ist, zumal wenn das Sauerstoff lösende Metall im grossen Ueberschusse zugegen ist, erklärt sich leicht. Die Einwirkung des behufs der Sauerstoffentziehung zugesetzten Körpers

1) Chem. Zeit. 1885 S. 301.

verläuft um so weniger rasch, je geringer die Menge desselben und je weniger stark seine eigene Verwandtschaft zum Sauerstoffe ist; eine gewisse Menge gelösten — nicht gebundenen — Sauerstoffes wird also immerhin zurückbleiben können, zumal wenn durch die Berührung mit der Luft oder mit den Verbrennungsgasen Gelegenheit zu stets erneuter Sauerstoffaufnahme gegeben ist. Ist der Sauerstoff gebunden, bleibt er also beim Erstarren in dem Metalle zurück, so verändert derselbe unmittelbar die Eigenschaften der Metalle. Kupferoxydul im Kupfer bewirkt z. B. Abnahme der Dehnbarkeit in der Kälte und erzeugt bei grösserem Gehalte Rothbruch; aber ein mässiger Kupferoxydulgehalt ist freilich häufig unentbehrlich, um die Auflösung von Wasserstoffgas zu hindern, welches beim Erstarren Blasenbildung hervorrufen würde, und um der noch nachtheiligeren Einwirkung anderer im Werkkupfer auftretender Stoffe, z. B. des Wismuths, entgegen zu wirken. Ein Eisenoxydulgehalt des Eisens ruft Rothbruch hervor; ein Nickeloxydulgehalt des Nickels beeinträchtigt dessen Dehnbarkeit u. dgl. Enthält dagegen das Metall Stoffe, welche reducirend auf das gelöste Oxydul einwirken können, so kann ebenfalls Gasentwicklung und undichter Guss entstehen. Eisenoxydul im geschmolzenen Eisen gibt z. B. mit vorhandenem Kohlenstoffe Kohlenoxyd. Dasselbe wird zweifellos beim geschmolzenen Nickel der Fall sein, sofern dasselbe Nickeloxydul oder andere durch Kohlenstoff reducirbare Metalloxyde neben Kohlenstoff enthält. Im geschmolzenen Schwarzkupfer wirkt gebildetes Kupferoxydul zerstörend auf Schwefelkupfer unter Entwicklung von Schwefligsäure u. s. f. Schon sehr kleine Mengen der in solcher Weise gebildeten Gase können sehr deutliche Wirkungen hervorrufen, da ihr Rauminhalt in der gewöhnlich hohen Temperatur des geschmolzenen Metalles sich um ein Vielfaches vergrössert. — Der Sauerstoff lässt sich unschädlich machen, wenn man Stoffe zusetzt, welche eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoffe haben und deren Sauerstoffverbindungen im Metalle unlöslich sind, daher ausgeschieden werden, oder welche die Eigenschaften des Metalles minder ungünstig beeinflussen als die ursprünglich vorhandene Sauerstoffverbindung. Die durch Einwirkung von Eisenoxydul auf Kohle, von Kupferoxydul auf Schwefel u. s. w. hervorgerufene Gasentwicklung kann offenbar nicht eintreten, wenn das neu entstehende Oxydul nicht durch Kohle oder Schwefel zerlegt wird. Zur Zerstörung des Eisenoxyduls im flüssigen Eisen benutzt man Mangan, zur Zerstörung des Kupferoxyduls in der Bronze Phosphor u. s. f. In verschiedenen Metallen und Legirungen wurden folgende Sauerstoffmengen in Hunderttheilen gefunden:

Gewöhnliches Handelskupfer	0,227
Kupferblech	0,124
Unter einer Salzdecke geschmolzenes und gegossenes Kupfer, dicht . . .	0,092
Gegossene Bronze mit 4 Proc. Zinn aus der kgl. Geschützgiesserei Spandau	0,070
Geschützbronze ebendaher mit 10 Proc. Zinn	0,051
Glockenbronze aus einer zersprungenen, in früherer Zeit gegossenen Glocke mit 72,5 Proc. Kupfer, 23,7 Proc. Zinn, 1,8 Proc. Blei	0,126

Manganbronze aus Spandau mit 0,14 Proc. Mangan, 1,55 Proc. Eisen, 5,86 Proc. Zinn	0,036
Phosphorbronze ebendaher mit 0,004 Proc. Phosphor	0,038
Berliner Gussmessing	0,033
Gussnickel aus Pfannenstiel, spröde, undehnbar	0,304
Dehnbares Nickel ebendaher (ohne Magnesiumzusatz erzeugt), zu einem Bleche ausgewalzt und gebördelt	0,084
Fleitmann'sches Nickelblech (mit Magnesiumzusatz erzeugt) aus Iserlohn, dehnbar	0,095

Die Cobra-Kupfergruben auf Cuba werden besprochen ¹⁾.

Der Kupferschmelzofen ²⁾ von P. David und P. Manhès in Lyon (*D. R. P. Nr. 28 750) besteht im Wesentlichen aus einem wagerechten, mit feuerfesten, sauren oder basischen Steinen ausgesetzten Blechcylinder *A* (Fig. 20 und 21), welcher auf Rollen um seine Achse gedreht werden kann. Die äusseren Oeffnungen *c* des Windkastens *d* stehen den Windformen *e* gegenüber und können durch Pfropfen ver-

Fig. 20.

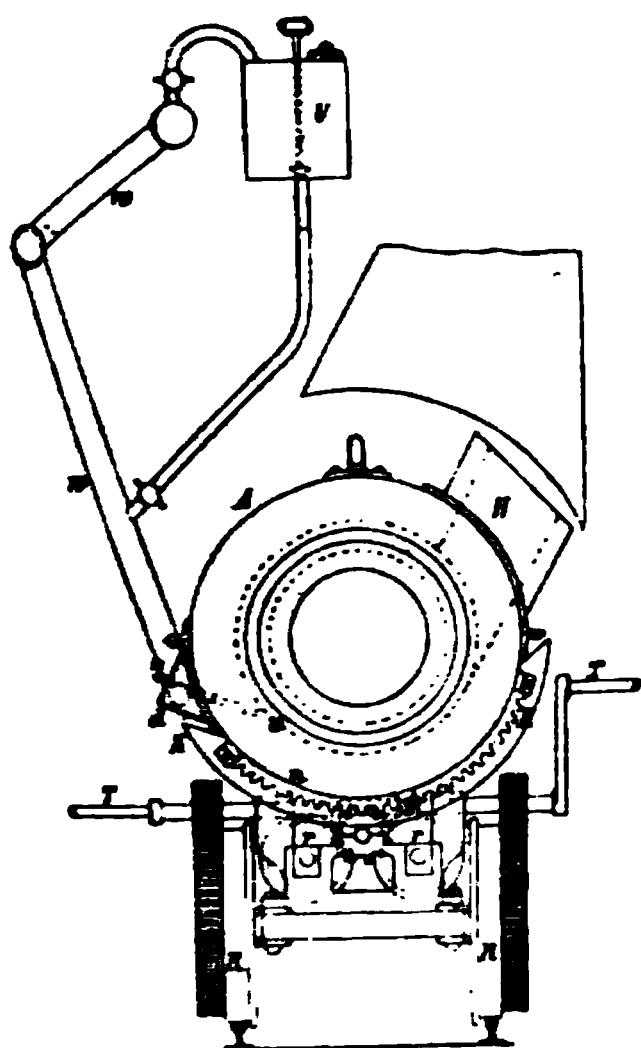


Fig. 21.

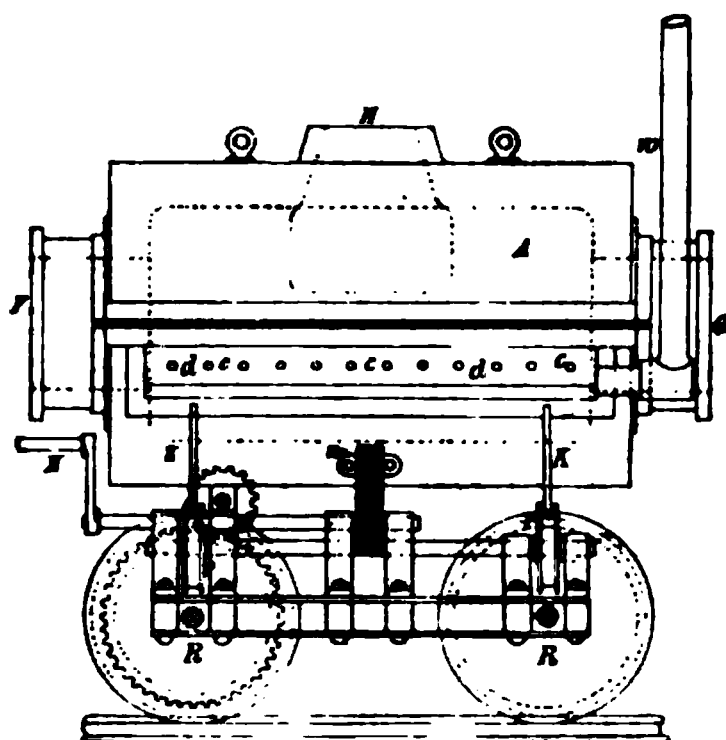
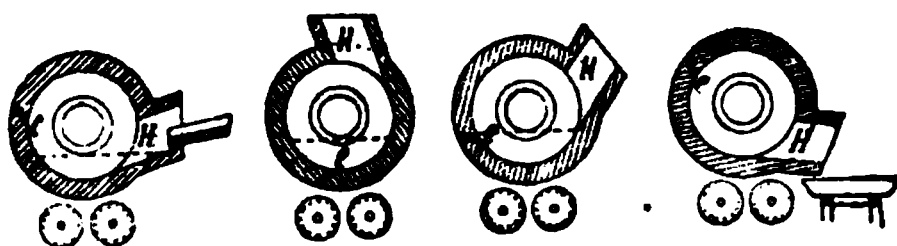


Fig. 22.

Fig. 23.

Fig. 24.

Fig. 25.



schlossen werden. Bei *F* tritt die aus einem beliebigen Feuerraume kommende Flamme ein, während die Verbrennungsprodukte bei *G* entweichen. Ist der Apparat dadurch genügend erhitzt, so bringt man denselben vor jenen Ofen, welcher das geschmolzene Erz enthält, dreht den Cylinder, dessen Bogenstücke *K* auf Rollen *r* liegen, mittels Kurbel *N*, deren Trieb in den am Cylinder befestigten Zahnkranz *n* eingreift, bis der Cylinder *A* die Stellung Fig. 22 einnimmt, und lässt das geschmolzene

1) Engineering Mining Journ. 38 S. 249 u. 250.

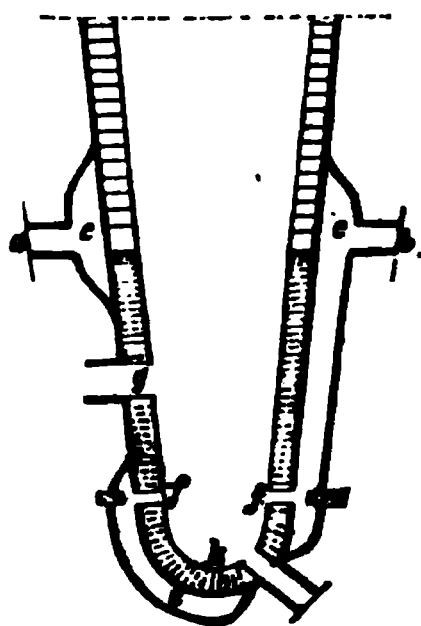
2) Vgl. J. 1879. 176; 1881. 72; 1882. 132 u. 134; 1883. 160.

Metall zu der Mündung *H* einlaufen. Man kann dasselbe auch mittels einer Kelle einschöpfen, oder die Schmelzung überhaupt im Cylinder selbst mittels der seitlich einschlagenden Flamme vornehmen. Nachdem der Apparat die gehörige Füllung empfangen hat, wird derselbe durch Drehung der auf Schienen laufenden Räder *R* mittels Kurbeln *T* an eine geeignete Stelle gefahren, der Windkasten mit gepresster Luft oder Gas gefüllt und Cylinder *A* in eine geeignete Lage gebracht (vgl. Fig. 23 und 24). Je nach Art der beabsichtigten Wirkung verbindet man die Windleitung *w* mit dem Behälter *U*, damit die darin enthaltenen pulverförmigen Stoffe in die flüssige Masse eingeblasen werden. Durch entsprechende Neigung des Schmelzofens kann man dann die Schlacke, schliesslich auch das Metall ausgiessen (vgl. Fig. 25). — Zur Verarbeitung von Kupferstein lässt man denselben z. B. aus einem gewöhnlichen festen Schmelzofen in den erhitzten Cylinder *A* fliessen, fährt denselben an die geeignete Stelle und dreht den Cylinder so lange, bis der Windstrom durch eine gehörig starke Schicht der flüssigen Masse dringt. Der Sauerstoff der eingeblasenen Luft verbindet sich mit dem Schwefel, um Schwefligsäure, und mit den anderen Stoffen, um Oxyde zu bilden, welche mit den Gasen nach den Condensationskammern geführt werden, wo sie sich niederschlagen. Die Schwefligsäure kann zu Bleikammern geleitet und in Schwefelsäure verwandelt werden. Von dem gebildeten Eisenoxyde bleibt der grössere Theil im Bade und würde bald das Steinfutter unbrauchbar machen, wenn nicht beständig Kieselerde eingeblasen würde. Deshalb wird mit Beginn der Luftströmung der mit Kieselerde gefüllte Behälter *U* mit der Windleitung in Verbindung gebracht. Da die leichter oxydirbaren Stoffe alle vorher entweichen, bleibt schliesslich im Cylinder nur noch Unterschwefelkupfer übrig, was sehr deutlich an der Farbe der Flamme zu erkennen ist. Jetzt dreht man den Cylinder so, dass die Windformen mehr und mehr über die Oberfläche des Metalles kommen. Von diesem Augenblicke an findet sich das Kupfer, da der Schwefel beständig verbrannt wird, im Ueberschusse vor und scheidet sich aus der Verbindung aus. Das Kupfer sinkt vermöge seiner grösseren Dichte unter das verbleibende Unterschwefelkupfer und man lässt nun die Windformen allmählich so ansteigen, dass der Wind nur noch in letzteres bläst; auf diese Weise wird nach und nach alles Unterschwefelkupfer zersetzt. Es bleibt nun nur noch Rohkupfer im Cylinder, welcher geleert wird, oder auch noch zum Raffiniren des Kupfers in der üblichen Weise benutzt werden kann. Sollte die Temperatur hierzu nicht mehr ausreichend sein, so wird eine erneute Erwärmung des Cylinders in der bereits beschriebenen Weise vorgenommen. Erkennt man während dieser Arbeit, dass alles Eisen oxydirt ist, so wird keine Kieselerde mehr eingeblasen. Man dreht dann den Cylinder in die Stellung Figur 25 und giesst die Schlacke, wenn diese genügend flüssig ist, aus. Der Windstrom, welcher den hinteren Theil des Bades alsdann an der Oberfläche trifft, treibt die Schlacke hinaus. Man kann mit dem beschriebenen Umschmelzofen ganz arme Kupfererze verarbeiten und binnen einer

Stunde aus der vom Hochofen kommenden Masse raffinirtes Kupfer herstellen. — Wird in dem Apparate Phosphor oder Schwefel haltiges Roh-eisen behandelt, so stellt man die Bekleidung aus Kalk, Magnesia, Dolomit oder auch Kieselerde her und schützt dieselben durch Einblasen von Kalk, Magnesia u. dgl.

Der Ofen zur direkten Gewinnung von Rohkupfer aus Kupfererzen und Rohsteinen von J. Garnier in Paris (D. R. P. Nr. 30 418) besteht aus einem tiegelförmigen Ofen (Fig. 26), welcher an den beiden Zapfen *a* und *b* drehbar gelagert und im Innern entweder mit neutralen Stoffen oder mit kieselhaltiger Masse ausgefüttert ist. In letzterem Falle wird die Aussenfläche der dünnen kieselhaltigen Wandung durch einen Luft- oder Wasserstrom ununterbrochen gekühlt. Der Wind strömt durch *a* und *b* zunächst nach dem Hohlraum *c* und dann durch die Düsen *f* in den Ofen. Nachdem der Apparat beschickt und in Betrieb gesetzt ist, sammelt sich der geschmolzene Kupferstein nach und nach auf dem Boden und steigt immer höher, während die Schlacken durch *g* ablaufen. Die Ladung kann entweder aus Kupfererzen oder Kupfersteinen oder einem Gemisch beider bestehen. Sobald der Kupferstein die Düsen erreicht, schliesst man die Oeffnung für den Abfluss der Schlacken, ohne die Windzufuhr zu unterbrechen. Dieselben steigen nun höher und höher, so dass die eingepresste Luft dieselben durchdringt, wodurch dann der im Rohstein enthaltene Schwefel sowie auch das Eisen und die anderen leichter oxydirbaren Stoffe verbrannt werden.

Fig. 26.



A. Wendt (vgl. S. 26) empfiehlt auch die Verwendung eines 0,9 Meter weiten Kupferschmelzofens mit Wasserkühlung nach dem Typus, welcher gegenwärtig im Westen Nordamerikas gewöhnlich ist (Fig. 27 S. 110). Zu den Schachtwandungen ist gar kein feuerfestes Material verwendet. Der Sumpf ist aus feuerfestem Thone aufgestampft. Der Boden kann niedergelassen werden, wie dies bei Eisenkupolöfen der Fall ist. Bleischmelzöfen werden nach demselben Plane construirt (vgl. J. 1883. 156).

E. D. Peters¹⁾ beschreibt ausführlich die in Amerika üblichen Verfahren zum Schmelzen von Kupfer.

Nach J. Crooke in Colorado (D. R. P. Nr. 32 893) wird der gemahlene Kupferstein mit metallischem Blei bei einer Temperatur zusammengebracht, bei welcher wohl das Blei, nicht aber Kupfer schmilzt, und bei welcher die im Stein vorhandenen fremden Bestandtheile, wie Silber, Arsen und Antimon, ohne Reduction des Kupfers reducirt und

1) Engineering Mining Journ. 39 S. 335; 40 S. 163.

vom Blei aufgenommen werden. Sodann wird das Blei abgestochen; darauf wird frisches Blei unter denselben Temperaturbedingungen unter den Stein gekrückt. Nachdem auch dieses wieder abgestochen ist, wird die verbleibende Masse unter Erhöhung der Temperatur bis zum Kupfer-

Fig. 27.

schmelzpunkte mit Kohle behandelt, wodurch der grösste Theil des noch im Steine verbliebenen Bleies reducirt wird, welches man dann vom geschmolzenen Steine abzieht.

Die Kupfererze von Csiklova und Oravicza im Banate, welche bereits seit etwa 1800 Jahren verarbeitet werden, enthalten im Durchschnitte 3 Proc. Kupfer, viel Arsen und in 1 Tonne 12 bis 15 Gramm Silber¹⁾. Man arbeitete in der Csiklovaer Kupferhütte stets nur auf silberhaltiges Schwarzkupfer, dessen Silbergehalt dann auf nassem Wege in der Schwefelsäure-Fabrik zu Moldova ausgeschieden wird; Rosettenkupfer wird hier nicht erzeugt. Die Erze werden zunächst, um einen Theil des Schwefels zu entfernen, in den offenen Röststadeln auf Holzbetten geröstet und hierauf im Schachtofen mit Holzkohle dem sogenannten Rohschmelzen unterworfen, welches den Zweck hat, den Kupfergehalt in dem „Roh-

stein“ zu concentriren und die Oxyde des Eisens in die Schlacke zu bringen. Dieser Rohstein enthält gewöhnlich 20, 25 bis 30 Proc. Kupfer und fast allen Schwefel, der nach der Röstung zurückgeblieben, ferner etwas Arsenik, nachdem der grösste Theil desselben sich beim Rohschmelzen verflüchtigt hat. Nun wird der Rohstein in kleine Stücke zerschlagen, einer 10 bis 12maligen Röstung in den Röststadeln unterworfen, um den Schwefel des Schwefeleisens zu oxydiren und den Rest des Arseniks zu vertreiben und dann unter Zusatz von Schlacke vom Rohschmelzen, welche gewöhnlich 0,5 bis 1 Proc. Kupfer enthält, im Schachtofen auf Concentrationsstein und Schwarzkupfer niedergeschmolzen. Dieses Schwarzkupfer enthält im Allgemeinen 87 bis 90 Proc. Kupfer, 3 bis 4 Proc. Eisen, dann Silber, Antimon, Blei und Spuren von Kobalt und Arsenik. Der Kupfergehalt des Concentrationssteins ist durchschnittlich 50 bis 60 Proc. — Soll nun das Schwarzkupfer zur Silberextraction dienen, so darf der Silbergehalt, soll er die Kosten der Scheidung tragen,

1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 89.

nicht unter 0,4 Proc. betragen. Man schmilzt nun zunächst das Schwarzkupfer in einem kleinen Flammofen um und granuliert es; die Kupferkranalien werden in Kisten verpackt nach Moldova an der Donau in die dortige Schwefelsäurefabrik befördert, wo sie mit Schwefelsäure behandelt werden, um das Silber auszufällen. Der hierbei gewonnene Kupfervitriol gelangt in den Handel und den ausgefällten silberhaltigen Schlamm liefert man der Metallhütte von Dognácska zum Abtreiben auf Silber. Der Concentrationsstein wird zerschlagen und erhält noch einige Röstfeuer, dann wird er im Schachtofen auf Schwarzkupfer niedergeschmolzen. Während die Hütte vor 30 Jahren noch 75 Tonnen Kupfer jährlich lieferte, ist in Folge der hohen Arbeitslöhne und der niedrigen Kupferpreise die Produktion auf 3 Tonnen gesunken.

A. M. Levy¹⁾ bespricht das Kupferhüttenwesen in Frankreich und namentlich in Wales. Die Metalle, von denen man das Kupfer zu trennen sucht, besitzen alle zum Schwefel eine geringere Verwandtschaft als das Kupfer. Wenn man also aus einem Gemenge von flüssigen Metallsulfüren, welches Kupfer, Eisen, Nickel u. s. w. enthält, Schwefel grossentheils austreibt, so wird das Kupfer seiner Verwandtschaft zum Schwefel auf Kosten derjenigen der anderen Metalle folgen und letztere werden verschlackt, wenn man sie mit einem Stoffe zusammenbringt, der sich mit ihren Oxyden verbinden kann. Dieser ist die aus der Sohle und den Schlacken der Beschickung entnommene Kieselsäure, welche die Rolle des Schlackenbilders spielt. Die fremden Metalle werden nach und nach entfernt, und schliesslich hat man ein von den anderen Metallsulfüren fast befreites Kupfersulfür. Nun kommt es nur darauf an, das Kupfer vom Schwefel zu trennen, und dies bewirkt eine lassend ausgeführte Röstung. Das Rösten des Kupfersulfürs erzeugt zunächst eine gewisse Menge Kupferoxyd. Dieses reagiert auf das noch nicht zerlegte Sulfür; es bildet sich Schwefligsäure und das Kupfer wird frei. Da das geschmolzene Kupfersulfür viel flüssiger als das Kupferoxyd ist, so lässt man das Gemenge etwas erkalten, um zu verhüten, dass sich beide nach der Dichtigkeit scheiden. Wird die Masse breiig, so feuert man auf und die Reaction erfolgt. So scheidet man alles Kupfer ab, indem man mehr oder weniger oft abwechselnd abkühlt und anfeuert.

D. W. Brunton²⁾ bespricht die Herstellungskosten des Kupfers in Montana.

Zur Gewinnung von Kupfer, Gold und Silber will J. W. Simpson in Newark (Am. P. Nr. 323 222) die Erze mit Cyankalium und Ammoniumcarbonat behandeln und aus der Lösung die Metalle in bekannter Weise fällen.

B. Symons³⁾ beschreibt die Gewinnung von Kupfer aus armen Erzen, welche in Maidanpec, Serbien, ausgeführt wird. Die gemischten Erze haben folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

1) Rev. univers. 16 S. 286; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 396 u. 439.

2) Iron 26 S. 329.

3) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 58.

Schwefelkupfer	1,05
Blaue und grüne Carbonate	0,30
Rothkupfererz	0,95
Eisenoxyd	9,51
Eisenkies	34,39
Freie Schwefelsäure	1,02
Calciumcarbonat	5,74
Kieselsäure	18,32
Magnesiumsulfat	4,56
Thonerdesulfat	3,51
Thonerde	3,81
Wasser	16,00
Verlust	0,84
Spuren von Arsenik und Silber	—
	---100,00---

Die Erze werden in Haufen von 300 Tonnen gebracht, einen Monat dem Abtrocknen überlassen und dann unter Aufwand von 7 Tonnen trockenem Buchenholz geröstet. Die erhaltene Masse wird in grossen Lösekästen ausgelaugt, das Kupfer durch Einlegen von Gusseisenstäben gefällt, in Blöcke gegossen und als Schwarzkupfer auf den Markt gebracht.

Um aus den bei der nassen Kupfergewinnung abfallenden eisenhaltigen Laugen die grosse Menge des darin enthaltenen Natriumsulfates zu gewinnen, empfiehlt C. J. Ellis¹⁾ dieselben abzukühlen, damit das Glaubersalz auskrystallisirt (vgl. J. 1883. 294).

Kupferstein wird nach W. A. Vérel in Glasgow (Engl. P. 1884 Nr. 8562) zerkleinert, mit Kiesabbränden und Salz gemischt, geglüht, mit Wasser ausgelaugt und in bekannter Weise weiter behandelt.

Nach P. Manhès in Lyon (D. R. P. Nr. 30419) wird Gold und Silber haltiger Kupferstein gemahlen, mit 1 bis 3 Proc. Salmiak gemischt und in einer Muffel erhitzt, jedoch nicht bis zur Rothglut, bis die Ammoniakdämpfe verschwunden sind. Der Stein hat dann noch das frühere Ansehen, während das Gold und Silber als Chlorverbindungen vorhanden sind. Eisen und Kupfer sind in ihrer Verbindung mit Schwefel verblieben. Es bleibt nun nur noch übrig, die Chlorverbindung von Gold und Silber durch eines der bekannten Mittel aufzulösen, was am besten durch Natriumhyposulfit geschieht.

Nach J. Crooke in Colorado (D. R. P. Nr. 32893) nimmt schmelzendes Blei aus Kupfersteinen nur dann das Silber, Arsen und Antimon auf, wenn es damit unterhalb der Schmelztemperatur des Kupfers innig gemischt wird. Der zur Entsilberung benutzte Flammofen kann 2 Tonnen Kupferstein in einer etwa 15 Centim. hohen Schicht aufnehmen; derselbe wird auf Dunkelrothglut gebracht und dann mit 3 Tonnen Blei beschickt. Sobald letzteres die Temperatur beginnender Rothglut angenommen hat, werden 2 Tonnen des gemahlenen Silberhaltigen Kupfersteines darunter gekrückt. Das Blei wird gänzlich von Kupferstein aufgenommen, eine theilweise Oxydation des Schwefels

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 613.

findet statt und die Temperatur nimmt in der ganzen Masse zu, indem die Reduction des Silbers, Antimons und Arsens und ihre Legirung mit dem Bleie vor sich geht. Diese Temperatur wird erhalten und die Masse etwa 15 Minuten lang tüchtig durcheinander gerührt. Während letzterer Behandlung scheiden sich etwa 60 Proc. vom benutzten Bleie wieder aus dem Kupfersteine aus. Nach Verlauf von $\frac{1}{2}$ Stunde wird dieses Blei in einen eisernen Behälter abgestochen. Hierauf schliesst man den Abstich wieder und füllt zur Gewinnung der letzten Reste an Silber 2 Tonnen frischen Bleies nach, welche man gut unter die teigartige Masse krückt. Nach $\frac{1}{2}$ stündiger Wirkung zieht man auch dieses Blei wieder in den genannten Behälter ab. Der in teigigem Zustande befindliche entsilberte Kupferstein wird ebenfalls aus dem Ofen gezogen und in einem anderen Drehofen unter Zusatz von 10 Proc. Anthracitgruss bis zur Kupferschmelztemperatur erhitzt, wodurch der grösste Theil des noch im Stein vorhandenen Bleies abgeschieden wird. Man sticht dieses ein wenig Silber haltige Blei ab und lässt den geschmolzenen Stein in Sandformen laufen: er ist jetzt fertig zur Darstellung von reinem Kupfer. — Von den 10 Tonnen ursprünglich zugesetzten Bleies werden 9,5 Tonnen sofort als Metall wiedergewonnen und enthält dasselbe fast alles Silber, alles Gold und Antimon und nahezu alles Arsen, sowie auch eine geringe Menge Kupfer; letzteres kann man durch Abschöpfen als Gekrätz wiedergewinnen und bei der nächsten Behandlung mit Kohle zugleich mit dieser zur Beschickung geben, oder man sammelt es und verarbeitet es alsdann für sich auf Kupfer und Blei durch Zusammenschmelzen mit 2,5 Proc. Schwefel, wobei das Kupfer als Schwefelkupfer erhalten wird, während sich das Blei mit dem etwa noch vorhandenen Silber legirt.

Das in die eisernen Behälter abgestochene Blei wird zur Gewinnung des Goldes und Silbers nach dem bekannten Zinkverfahren weiter behandelt und kann alsdann zum Entsilbern neuer Mengen von Kupferstein dienen. — Der entsilberte Stein wird so weit zerkleinert, dass er durch ein grobmaschiges Sieb fällt und alsdann in einen mit Seiten- und Endthür versehenen Flammofen von 5 Tonnen Fassungsvermögen aufgegeben. Auf jeder Seite hinter der Feuerbrücke befindet sich eine etwa 25 Millim. weite Düse und sind diese so angeordnet, dass sie den Wind diagonal gegen die Endthür über die Sohle hin blasen. Der Einsatz wird allmählich auf Rothglut gebracht und gelegentlich durchgekrückt; derselbe wird bald übergar und man steigert alsdann die Temperatur, jedoch nicht bis zur Kupferschmelztemperatur, gibt Wind auf die rauchende Masse, indem man sie jetzt beständig rührt. Nach Verlauf einer Stunde beginnt sich in Folge des Verschlackungsprocesses zwischen dem Bleie und dem Kupfersulfide metallisches Kupfer in Gestalt von Mooskupfer an der Oberfläche auszuscheiden und durchsetzt schliesslich von aussen nach innen die Masse in Gestalt von Drähten, Blättern u. s. w. Man lässt die Verschlackung so lange fortschreiten, bis die Masse ein metallisches Ansehen gewonnen hat. Man nimmt von Zeit zu Zeit Proben und giesst

dieselben ins Wasser. Wenn die Kupfertheilchen in Folge der Bildung von Kupferschwärze (CuO) an ihrer Oberfläche das glänzende Ansehen verlieren, stellt man die Gebläse ab. Die Behandlung erfordert längstens gegen 4 Stunden. Die Masse enthält dann 5 bis 7 Proc. Schwefel, das Eisen ist als Oxydul vorhanden, das Blei als Oxyd und Sulfat, das Kupfer als Metall und Sulfat. — Auf je 12 Procent des im Stein enthaltenen Eisens werden jetzt 8 Proc. Quarzsand zugesetzt und die Temperatur bis zur Kupferschmelztemperatur erhöht. Die Kieselsäure reducirt das Bleisulfat zu Oxyd und vereinigt sich mit diesem sowie mit dem Eisenoxyd zu Schlacke. Sobald letztere eine feine schwarze Farbe aufweist, ist sie frei von Kupfer; zeigt sie jedoch zu Folge eines Gehaltes an Kupferoxyd eine rothe oder rothschwarze Färbung, so setzt man noch 1 Proc. entsilberten Kupferstein hinzu, wodurch sofort die Entkupferung der Schlacke herbeigeführt wird. Die Schlacke wird dann in bekannter Weise durch die Endthür abgezogen und jede sich fernerweit noch bildende sofort entfernt. Diese schwarzen, Eisen haltigen Schlacken enthalten 35 bis 38 Proc. Blei, welches leicht durch Behandlung der Schlacke mit Kohle wiedergewonnen werden kann. Wenn das von Schlacke freie Kupfer aufhört zu wallen und sich Kupferoxyd an seiner Oberfläche zu bilden beginnt, wird es in Sandformen abgezogen.

Zur Reinigung von Kupfer wird nach W. Braun in Frankfurt a. M. (D. R. P. Nr. 31 276) durch das geschmolzene Metall unter möglichstem Luftabschlusse gasförmige Salzsäure hindurch geleitet. Dadurch soll das Kupferoxydul als Chlorkupfer verflüchtigt werden, ohne dass Gefahr vorliegt, das Kupfer durch andere Stoffe zu verunreinigen. Alle dem Kupfer beigemengten Metalle, welche in der Form von Oxyden darin enthalten sind, ferner alle Metalle, welche in Glühhitze die Salzsäure zersetzen, werden dabei gleichzeitig entfernt. Es entsteht ein sehr geschmeidiges, blasenfreies Kupfer von hoher elektrischer Leistungsfähigkeit. Dasselbe kann in Formen, welche mit einem indifferenten Gase (z. B. Kohlensäure, Leuchtgas) gefüllt sind, blasenfrei gegossen werden. Für einfache Formen genügt Schmelzen in passend gestalteten Tiegeln ohne Umgiessen. Das sogen. Garpolen von Oxydul haltigem Kupfer soll ebenfalls durch diese Behandlung mit Chlorwasserstoff ersetzt werden.

F. W. Pittuch (Engl. P. 1884 Nr. 4244) will in das zu reinigende Kupfer überhitzten Wasserdampf einblasen, durch welchen Arsen und Antimon ausgeschieden werden soll.

W. E. A. Hartmann in Swansea (D. R. P. Nr. 32 866) will bei der elektrolytischen Fällung von Kupfer aus Kupfervitriollösung unter Verwendung unlöslicher Anoden die Polarisirung dadurch beseitigen, dass er die Lösung mit Schwefligsäure sättigt und erwärmt. Um den Elektrolyt auf der erforderlichen Temperatur zu halten, kann entweder die Schwefligsäure heiss, wie sie z. B. vom Röstofen kommt, zur Anwendung kommen, oder die Erhitzung kann durch bleierne Dampfschlangen oder in sonst beliebiger Weise geschehen. Um

Belästigung durch die Schwefligsäure zu vermeiden, wie auch um die Wärmeverluste zu verringern, können die Zellen mit beweglichen Deckeln versehen werden, von denen ein Abzugsrohr die sich entwickelnden Gase und Dämpfe aufnimmt und abführt. Durch diese Behandlung wird der Sauerstoff, welcher an der Anode in Freiheit gesetzt worden sein würde, zur Bildung von Schwefelsäure benutzt und es werden deshalb, einschliesslich der aus dem Kupfervitriole stammenden Schwefelsäure, für je 1 Aeq. niedergeschlagenes Kupfer je 2 Aeq. freier Schwefelsäure im Elektrolyte gebildet, welche dazu beiträgt, das letztere in guter Leitungsfähigkeit zu erhalten, selbst wenn fast alles Kupfer niedergeschlagen worden ist. Wenn so der Elektrolyt an Kupfer beinahe erschöpft und an Schwefelsäure hinreichend angereichert ist, wird er ganz aus dem Kreisläufe entfernt und durch frische Lösung ersetzt. Ein Theil der erschöpften, aber jetzt stark schwefelsauren Lösung kann dazu benutzt werden, um nach bekannten Methoden frische Lösung von Kupfervitriol zwecks späterer Zersetzung in der Zelle zu bilden, während die übrige Lösung entweder zur Herstellung von käuflichem Kupfervitriol dienen kann, oder sonstwie gereinigt und auf Schwefelsäure oder deren Salze verarbeitet wird.

J. S. Howard in Springfield (Am. P. Nr. 305 192) will Kupfererze mit einem Gemenge von saurem schwefelsaurem Kalium, Fluorwasserstoffsäure, salpetersaurem Natrium, Schwefelsäure und Wasser zersetzen. Die dabei frei werdende Elektrizität soll in einem damit verbundenen zweiten Bade zur Fällung von Kupfer verwendet werden.

Eingehend bespricht M. Kiliani¹⁾ die elektrolytische Kupferraffination (vgl. J. 1884.1321). Entsprechend den Wärmestufen werden Mangan, Zink, Eisen, Cadmium, Zinn, Antimon, Arsen, Blei und Wismuth noch vor dem Kupfer durch den Strom oxydirt und gehen in die Lauge über, in den Anodenschlamm nur dann, wenn dabei unlösliche Verbindungen entstehen. Silber, Platin und Gold bleiben dagegen metallisch zurück. Sind diese Metalle aber in Lösung, so werden sie in umgekehrter Reihenfolge gefällt. Bei grosser Stromdichte werden die Metalle nicht nach einander, sondern gleichzeitig gelöst und gefällt. Bei einer Normaldichte von 20 Ampère auf 1 Quadratm. und einer Lösung von 150 Gramm Kupfervitriol mit 50 Gramm Schwefelsäure in 1 Liter bleibt Kupferoxydul als schlechter Leiter vom Strome unberührt und geht zunächst in den Schlamm; secundär jedoch löst es sich allmählich in der Säure des Bades auf, natürlich um so weniger, je kürzere Zeit der Schlamm im Bade verbleibt. Ein Kupferoxydulgehalt der Anoden macht also das Bad an Säure ärmer und an Kupfer reicher. Schwefelkupfer (Selenkupfer) geht, solange es die im Schwarzkupfer gewöhnlich vorkommenden Mengen nicht überschreitet und besonders, wenn es als nicht leitendes Halbschwefelkupfer (Cu_2S) zugegen ist, als solches in den Schlamm. Schwefel lässt sich aus letzterem mittels

1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 249.

Schwefelkohlenstoff nicht ausziehen. Erst wenn das Schwefelmetall einen bedeutenden Procentsatz der Anode ausmacht, wie in den Kupfersteinen, wird es unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Silber, Platin und Gold gehen, so lange sie nicht in sehr bedeutenden Mengen vorhanden sind und die Lauge den normalen Kupfer- und Säuregehalt besitzt, vollständig als Pulver in den Schlamm. Ist indess die Lauge neutral geworden, so geht das Silber schon sehr bald in Lösung und wird dann natürlich auch an der Kathode gefällt. Wismuth und Wismuthoxyd gehen theils gleich als basisches Oxydsalz in den Schlamm, theils erst in die Lösung, aus der sie dann bei längerem Stehen zum grössten Theile wieder als basisches Salz ausgeschieden werden. Zinn geht zunächst in das Bad über und fällt aus diesem bei längerem Stehen theilweise wieder als basisches Salz aus. Ist die Anode sehr reich daran, so bleibt es grösstentheils als basisches Sulfat auf der Anode selbst sitzen. In feuchtem Zustande ist dieser Anodenschlamm schmutzig-hellgrau, beim Trocknen an der Luft wird er weiss und nimmt an Gewicht rasch zu, selbst noch nach längerem Trocknen bei 100°, so dass es lange unmöglich ist, denselben abzuwägen. Der Schlamm enthält schliesslich neben Schwefelsäure zum weitaus grössten Theile in Salzsäure lösliches α -Zinnoxid, während sich nur ein verhältnissmässig kleiner Theil als in Salzsäure unlösliches β -(Meta-)Zinnoxid darin vorfindet. Durch Zinn wird also das Bad an Kupfer ärmer, ohne dass namhafte Mengen davon sich in der Lösung ansammeln. In Folge der Ausscheidung von basischem Salz wird die Lauge, wenn auch nur wenig reicher an freier Säure. Auf den Niederschlag selbst übt das in Lösung befindliche Zinn eine ganz auffallend günstige Wirkung aus. Während aus einer chemisch reinen neutralen Kupfervitriollösung bei der in Rede stehenden Stromdichte die Niederschläge äusserst schlecht, knospig und spröde werden, fallen diejenigen aus Bädern, deren Anoden beträchtliche Mengen von Zinn enthalten, auffallend gut, ohne jede Knospenbildung und sehr geschmeidig aus. Dies war auch dann der Fall, wenn im Niederschlage durch Auflösen in Salpetersäure, Eindampfen und Wiederaufnehmen mit etwas angesäuertem Wasser keine Spur eines von einem Zinngehalte herrührenden Rückstandes oder einer Trübung aufgefunden werden konnte. Daher stammt die alte Praxis einzelner Galvanoplastiker, ihren Bädern Zinnsalze zuzusetzen. Auch die Spannung am Bade wird durch einen grösseren Gehalt der Anoden an Zinn sehr merklich herabgedrückt. — Arsen geht in saurer, wie neutraler Lauge als Arsenigsäure in Lösung; erst wenn die Lauge einmal damit gesättigt ist, kommt es auch in den Schlamm. Das als Arsensäure an Kupferoxydul und andere Oxyde gebundene Arsen geht, da diese Verbindungen die Elektrizität nicht leiten, in neutraler Lösung vollständig in den Schlamm; in saurer dagegen wird es allmählich secundär als Arsensäure in die Lauge übergeführt, natürlich um so weniger, je schneller man die Einwirkung der Säure unterbricht, d. h. je öfter die Anoden ausserhalb des Bades vom Schlamm gereinigt werden. Durch metallisches Arsen wird demnach

das Bad an Kupfer ärmer und an Säure reicher. In neutraler Lösung wird der Kupferniederschlag Arsen haltig, in saurer nur dann, wenn sie verhältnissmässig arm an Kupfer geworden ist. Antimon geht in saurer, wie neutraler Lauge theils in die Lösung, aus welcher es bei längerem Stehen wieder theilweise ausfällt; theils bleibt es gleich als basisches Sulfat auf der Anode. Hinsichtlich der Gewichtszunahme des Schlammes an der Luft gilt das Gleiche wie vom Zinnschlamm. Das Antimon macht also die Lauge an Kupfer ärmer. Antimonsaure Oxyde werden vom Strome nicht angegriffen und gehen zunächst in den Schlamm; secundär jedoch werden sie von der Säure des Bades langsam unter Abscheidung von Antimonsäure zersetzt und geben zur Neutralisirung der Lauge Veranlassung, natürlich um so weniger, je öfter der Schlamm ausserhalb des Bades von den Anoden entfernt wird. Das Antimon geht, selbst wenn die Lauge damit gesättigt ist und sich in der Flüssigkeit schon basisches Salz ausscheidet, nicht in den Niederschlag über, so lange die Lauge hinsichtlich des Kupfer- und Säuregehaltes noch annähernd der genannten Normalzusammensetzung entspricht; höchstens kann sich auf der Kathode etwas basisches Salz mechanisch ablagern, wobei sich dann ein schwarzer, Kupfer und Antimon enthaltender Schwamm auflagert. Ist die Lauge annähernd oder ganz neutral geworden, so wird neben Kupfer auch Antimon niedergeschlagen und der Niederschlag selbst erscheint fahl und spröde, oft durch lange, nadel-förmige Auswüchse mit geradlinig begrenzten Flächen charakterisirt. Auch in dem Falle, wenn die Lauge bedeutend an Kupfer ärmer geworden sein sollte, vermag selbst der normale Säuregehalt nicht zu verhindern, dass Antimon mitgefällt wird. — Blei wird durch den Strom noch vor dem Kupfer angegriffen und geht als unlösliches Sulfat in den Schlamm; nur spurenweise bleibt es in Lösung, ohne an der Kathode gefällt zu werden. Ein Bleigehalt der Anoden macht das Bad lediglich an Kupfer ärmer. Eisen, Zink, Nickel und Kobalt werden durch den Strom vor dem Kupfer gelöst, machen also das Bad an Kupfer ärmer. Ausserdem wird aber auch secundär bei den geringen Stromdichten, wie sie bei der Kupferraffination in Verwendung kommen, durch einfache chemische Wirkung der freien Säure etwas mehr von diesen Metallen an der Anode gelöst, als dem an der Kathode ausgeschiedenen Kupfer äquivalent wäre, so dass dadurch das Bad auch ärmer an freier Säure, im Allgemeinen aber an Metall reicher wird. Eisen geht bei den geringen Stromdichten immer als Oxydsalz in Lösung; erst später wird letzteres unter dem Einflusse der Luft während des Kreislaufes in Oxydsalz verwandelt. Bei diesem Vorgange wird natürlich wieder Säure gebunden. An der Anode selbst erscheint Oxydsalz erst bei sehr hohen Stromdichten, etwa 1300 Ampère auf 1 Quadratm., wobei auch schon Sauerstoff und freie Säure auftritt. An Anoden von Schwefeleisen bildet sich nur Oxydsalz. Enthält die Lösung in 1 Liter nur noch 2 Gramm Kupfer, während der Rest des Normalgehaltes durch Eisen ersetzt ist, tritt bereits Knospenbildung auf.

Der Anodenschlamm kann nach dem Trocknen enthalten: Gold, Platin, Silber (Schwefelsilber), Kupferoxydul, Schwefelkupfer, basisches Wismuth-, Zinn- und Antimonsulfat, Antimonsäure, arsenigsaures Kupfer, arsensaure und antimonsaure Metalloxyde, Bleisulfat und schlackenartige Bestandtheile, mit denen auch Eisen, Kalk, Magnesia und Kieselsäure in den Schlamm gelangen können. Daneben fällt auch immer etwas metallisches Kupfer in Pulverform mit. Die allmähliche Lösung der Anoden erfolgt nicht etwa in der Weise, dass die tiefer liegenden Theile erst dann angegriffen werden, wenn die oberflächlichen schon vollständig aufgezehrt sind; vielmehr erstreckt sich die lösende Wirkung schon dann weit ins Innere der Platten hinein, wenn noch massenhaft Kupfer an der Oberfläche vorhanden ist. 2,5 Millim. dicke und spröde Schwarzkupferplatten mit 96 Proc. Kupfer z. B. waren schon nach 10tägiger Elektrolyse durch und durch so weich geworden, dass sie sich mit der grössten Leichtigkeit zusammenrollen liessen wie Pappe, ohne dabei zu brechen. Unmittelbar aus Kupferkies gegossene Platten zeigten nach mehrtägiger Elektrolyse immer eine starke Ausbauchung gegen die Kathode hin. Die Lauge selbst wird im Allgemeinen unter Aufnahme von Eisen (Zink, Nickel, Kobalt, Mangan), Zinn, Arsen, Antimon und Wismuth an Metall reicher, aber an Säure und Kupfer ärmer. Der letztere Nachtheil wird indess durch eine Nebenreaction einigermaassen ausgeglichen; ja es kommt sogar bei verhältnissmässig reinen Rohkupfern vor, dass die Lauge fortwährend reicher an Kupfer wird, ohne dass in solchen Fällen die Verdunstung allein genügen würde, um diese Erscheinung zu erklären. Es ist eine bekannte Thatsache, dass durch die reducirende Wirkung von metallischem Kupfer auf eine saure Kupfervitriollösung etwas schwefelsaures Kupferoxydul entsteht, welches dann unter dem Einflusse der Luft in Oxydsalz übergeht, eine Thatsache, auf die auch Heinr. Roessler (J. 1881. 183) aufmerksam macht und welche die Grundlage der früheren Schwefelsäurelaugerei¹⁾ bildete. Durch diese Nebenreaction wird fortwährend etwas Kupfer gelöst werden und zwar um so mehr, je geringer die Stromdichte und je rascher der Kreislauf ist, je mehr also die Lauge mit der Luft in Berührung kommt. Gegenwart von Eisenoxydsalz verstärkt die Wirkung der Lauge. Besonders in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche erreicht dieselbe oft eine solche Höhe, dass dünne Kathodenbleche, welche aus der Flüssigkeit herausragen, schon nach 8 Tagen durchgefressen werden. Diese Nebenreaction erklärt die Thatsache, dass die Gewichtsabnahme der Anoden immer grösser und die Gewichtszunahme der Kathoden immer etwas geringer ist, als der Stromstärke entspricht.

Es ist daher sehr wesentlich, dass von Zeit zu Zeit der Säuregehalt der Bäder festgesellt und die fehlende Säure fortwährend ergänzt wird. Ebenso sollte man den Kupfergehalt nicht zu weit sinken lassen. Die günstigste Stromdichte beträgt 20 bis 30 Ampère auf 1 Quadratm. —

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 154 S. 423.

Die durch das Zusammengreifen der erwähnten verschiedenen Reactionen bewirkte allmähliche Neutralisirung der Lauge ist vom schlimmsten Einflusse auf den ganzen Verlauf des Processes. Nicht nur, dass dadurch die Lauge viel schlechter leitend wird, so dass die Potentialdifferenz am Bade unter den sonst gleich bleibenden Normalverhältnissen, also allein nur durch die Neutralisation, von 0,1 bis auf 0,25 Volt (5 Centim. Elektrodenentfernung) steigt, gehen dadurch auch die bereits erwähnten Verunreinigungen des Bades mit in den Niederschlag über und machen diesen spröde und unbrauchbar. Abgesehen von diesen Verunreinigungen aber wird der Niederschlag an und für sich schon in der neutralen Lösung, auch wenn diese sonst chemisch rein ist, äusserst schlecht, ja so spröde, dass er sich im Mörser leicht pulvern lässt. Es rührt dies von einem Kupferoxydulgehalte her. Bei so geringen Stromdichten reicht der Strom nicht aus, um das Kupfersulfat vollständig in metallisches Kupfer und SO_4 zu zerlegen, sondern es fällt ein bestimmter Antheil von Kupferoxydul mit nieder, welcher um so geringer ausfällt, je grösser die Stromdichte wird, bis zu einer bestimmten Grenze, bei welcher reines Kupfer fällt. In saurer Lauge wird dieses Kupferoxydul secundär wieder zersetzt; in neutraler dagegen bleibt es auf der Kathode sitzen. — Wichtig ist ferner eine gute Bewegung der Lauge, da sich sonst bald in den oberen Schichten eine an Kupfer ärmere Lauge bildet und in Folge dessen auch Verunreinigungen mit niedergeschlagen werden können. Der Einfluss der Bewegung auf die Spannung entzieht sich zwar bei Normallaugen der Messung. Mit Zunahme der Verunreinigung steigt dieselbe aber bedeutend, wie nachfolgende Versuchsreihe zeigt, mit Kathoden aus elektrolytischem Reinkupfer bei 5 Centim. Elektrodenentfernung und 20 Ampère auf 1 Quadratm. Stromdichte:

1 Liter Lauge enthält	Anode	Spannung in Volt	
		mit	ohne
		Langenbewegung	
150 Grm. krystallisirtes Kupfersulfat und 50 Grm. Schwefelsäure	Reinkupfer	0,095	0,095
	Schwarzkupfer	0,120	0,120
	Kupferkies	0,40	0,40
150 Grm. krystallisirtes Kupfersulfat	Reinkupfer	0,24	0,243
	Schwarzkupfer	0,275	0,278
	Kupferkies	0,532	0,535
7,96 Grm. krystallisirter Kupfervitriol 153,2 Grm. krystallisirter Eisenvitriol und 50 Grm. Schwefelsäure	Reinkupfer	0,22	0,75
	Schwarzkupfer	0,25	0,75
	Kupferkies	0,50	1,00
Dieselbe Lösung ohne Schwefelsäure	Reinkupfer	0,30	1,10
	Schwarzkupfer	0,35	1,15
	Kupferkies	0,75	1,30

Die verwendete Schwarzkupferanode enthielt 96,6 Proc. Kupfer, 0,403 Proc. Silber, 0,011 Proc. Gold, 1,23 Proc. Arsen, 1 Proc. Eisen

und 0,54 Proc. Schwefel. Abgesehen von dieser Steigerung der Potentialdifferenz wird durch schlechte Bewegung der Lauge aber auch die physikalische und chemische Beschaffenheit des Niederschlages in der schlimmsten Weise beeinflusst. Je lebhafter die Bewegung ist, desto reiner, fein krystallinischer und geschmeidiger wird das Kupfer, auch in ganz reiner Lauge und bei richtiger Befolgung der sonstigen Normalverhältnisse.

Um den für die Verarbeitung eines bestimmten Rohstoffes erforderlichen Arbeitsaufwand zu berechnen, hat man durch einen Laboratoriumsversuch mit derjenigen Stromdichte, welche sich für den Gesamtbetrieb als die günstigste erweist und mit der beabsichtigten Entfernung der Elektroden die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden zu messen. Beträgt beispielsweise die Klemmenspannung der Maschine 15 Volt, die Spannung am Bade 0,25 Volt, so könnte man, wenn man den Leitungswiderstand ausserhalb der Bäder ganz vernachlässigte, allerhöchstens $(15 : 0,25) = 60$ Bäder hinter einander schalten, eine Zahl, welche man in der Praxis nie ausnutzen wird; vielmehr begnügt man sich in diesem Falle durchschnittlich mit 40 Bädern. Liefert nun die Maschine bei der genannten Klemmenspannung eine Stromstärke von 240 Ampère, entsprechend 283,61 Grm. Kupfer stündlich, so erhält man in 40 hinter einander geschalteten Bädern in der gleichen Zeit 11.344 Kilogramm. oder in 24 Stunden 272,26 Kilogramm. Kupfer. Die Arbeit, welche zu einer solchen Leistung verbraucht wird, ergibt sich zu $(240 \times 15) : 736 = 4,9$ Pferdekraft für die Dynamomaschine oder etwa 6 Pferdekraft für die Dampfmaschine. Zu berücksichtigen ist, dass eine solche Anlage einen Flächenraum von 80 Quadratm. einnimmt und dass bei genannter Stromdichte von 20 Ampère zum Niederschlagen einer 1 Centim. dicken Kupferplatte 5 Monate erforderlich sind.

Die Angaben von H. Fontaine¹⁾ über die elektrische Kupferaffinerie der Norddeutschen Affinerie in Hamburg erklärt E. Wohlwill²⁾ für unrichtig.

G. Badia³⁾ meint, da zur Zerlegung von Kupfersulfat mit Platinelektroden fast 2 Volt, mit Kupferelektroden aber nur Bruchtheile eines Volt erforderlich sind, dass keine Zersetzung des Kupfersulfates eintritt, sondern dass das Kupfer als solches von der Anode zur Kathode geschafft wird, eine Erklärung, welche doch wohl nicht zutrifft (J. 1883. 1299). Da Eisenvitriol die Bildung eines guten Niederschlages stört, schwefelsaures Eisenoxyd dieselbe aber fördert, so erklärt er es als eine der zur Erzielung fester und guter Niederschläge auf der Kathode nothwendigen Bedingung, dass in der Umgebung der Kathode immer eine gewisse Menge basischen Eisenpersulfates vorhanden sein muss, wobei allerdings ein Theil des Stromes zur Reduction des Eisenoxydes ver-

1) Electrolyse; Paris 1885 S. 259.

2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 342.

3) Elektrotechn. Zeitschrift 1885 S. 109.

braucht wird ¹⁾. — Bei der Verwendung von Kupferstein als Anode schlagen sich für je 2 Atome gelöstes Eisen 3 Atome Kupfer nieder: $2\text{FeS} + 3\text{Cu} \cdot \text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Cu} + 2\text{S}$. Der Strom greift hierin zu Anfang das Kupfersulfat und die beiden Sulfüre an und zwar in einem Verhältnisse, das fast ausschliesslich von dem ihrer Mischung in der Anode abhängt. Verändert sich dann aber allmählich der Elektrolyt durch das Hinzukommen des basischen Eisenpersulfates $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, so erstreckt sich die Wirkung der Elektrizität auch auf diese letztere Substanz und zwar um so mehr, je reicher die Lösung an Eisenpersulfat gegenüber der des Kupfers wird. Wenn man nun eine gesättigte und mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Eisenvitriol in einem hinreichend grossen Gefässe über Kupferoxyd giesst, so enthält die Lösung bald nur noch einen Theil des Eisenvitriols, ist aber statt dessen mit Kupfersulfat gesättigt.

E. Marchese ²⁾ beschreibt die von ihm ausgeführte elektrolytische Anlage von Kupferzen in Stolberg. Die mit einem Kupfersteine folgender Zusammensetzung:

Kupfer	17,20
Blei	23,70
Schwefel	21,03
Schwefelsäure	0,69
Eisen	29,18
Kieselsäure	0,88
Silber	0,0623

ausgeführten Versuche fielen so günstig aus, dass eine grössere Anlage gebaut wurde, welche täglich bis 600 Kilogrm. Kupfer liefern soll; sie hat 58 Bäder mit je 20 Anoden von 20 Quadratm. Oberfläche und einer ebenso grossen Kathodenfläche. Jede Anode wiegt 125 Kilogrm., so dass die 58 Bäder 145 Tonnen Kupferstein aufnehmen.

1) Diese Angabe bestreitet Kiliani (vgl. oben). Unter der Voraussetzung, dass die Lauge fortdauernd gut gemischt ist, tritt überhaupt bei den in Frage kommenden Dichten keine Stromtheilung zwischen dem Kupfer- und Eisensulfat ein: es wird also auch kein Wasserstoff abgeschieden und kein Eisenoxyd reducirt, sondern nur Kupfer niedergeschlagen. Aus einer Lauge, welche neben dem normalen Säuregehalte nur mehr 0,2 Grm. Kupfer in 100 Kubikcentim. enthielt, ausserdem soviel von Oxyd freien Eisenvitriol, als dem Reste des Normalkupfergehaltes äquivalent ist, erhielt er an der Kathode genau diejenige Kupfermenge, welche durch ein in denselben Stromkreis eingeschaltetes Silbervoltameter angezeigt wurde. Die Anoden bestanden bei diesen Versuchen aus Kupfer, eine Neubildung von Oxydsalz während der Versuche selbst war durch Luftabschluss unmöglich gemacht. Dabei musste aber die Bewegung der Lauge eine äusserst lebhafte sein; denn sowie dieselbe etwas nachliess, wurden die Niederschläge pulverig, schwarz und sogar etwas Schwefelkupfer haltig. Eisensalze geben selbst in neutraler Lösung bei geringen Stromdichten an der Kathode nur Wasserstoff, welcher dann das vorhandene Eisenoxysalz reducirt, was aber mit Arbeitsverlust verbunden ist, da bei hinreichender Bewegung der Lauge diese Arbeit zum Niederschlagen des Kupfers verwerthet werden kann (vgl. Dingl. polyt. Journ. 258 S. 39).

2) Marchese, Traitement electrolytique des mattes cuivreuses au Stolberg.

den die die Anoden bildenden Schwefelmetalle angegriffen; es bilden sich hierbei Eisensalze und Schwefelsäure, welche den Niederschlag des Eisens aus dem Eisenvitriole und die Entwicklung von Wasserstoff verhindern. Um die Sättigung der Lösung und deren richtige Zusammensetzung beizubehalten, wird dieselbe durch die Sammelröhren aus den einzelnen Bädern nach den Laugebehältern gebracht und auf diese Art ein regelmässiger und unausgesetzter Kreislauf zwischen Bädern und Laugebehältern unterhalten. Die erforderliche Spannung beträgt dann etwa 1 Volt. Die ausgenutzten Anoden werden zu Schwefel oder Schwefelsäure verwerthet. Wenn die Lösung zu viel Eisen enthält, so wird dieselbe entfernt; die letzten Spuren von Kupfer werden durch den Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, welcher durch die Einwirkung der Lösung auf den Rohstein erhalten wird; auf demselben Wege wird auch der Eisenvitriol reducirt und die freie Schwefelsäure neutralisirt. Man krystallisirt den Eisenvitriol aus, wenn es sich lohnt. Durch eine zweckmässige Zusammenstellung der Bäder, eine richtige Zusammensetzung der Lösung und einen passenden Kreislauf beträgt die tägliche Ausbeute an reinem Kupfer mindestens 20 Kilogramm für 1 Pferdestärke. Die Tabelle (Fig. 28 S. 122) veranschaulicht die Aufeinanderfolge des Verfahrens noch deutlicher.

P. Higgs¹⁾ stellt die bekannten Erfahrungen über die Raffinirung des Kupfers zusammen.

Die elektrolytische Scheidung des Silbers von Kupfer wurde im August 1885 auf der Schmelzhütte in Brixlegg eingeführt²⁾.

Blei.

C. Rössler³⁾ beschreibt eine dokimastische Bleiprobe auf nassem Wege, welche wesentlich darin besteht, dass man den Bleiglanz mit Zink und Salzsäure reducirt nach Storer (J. 1870. 148), den erhaltenen Bleischwamm mit einer zuvor gewogenen Menge Wood'schen Metalles legirt, worauf sich dann aus dem Gewichte der entstehenden Legirung unmittelbar die Menge des vorhandenen Bleies ergibt. Uebergiesst man schwammiges Blei, welches man aus einem Salze desselben — Sulfat oder Chlorid — abgeschieden hat, in einem Reagirröhrchen mit etwas Wasser, welches mit Salzsäure ganz schwach angesäuert ist, fügt eine hinreichende Menge Wood'schen Metalles hinzu und erhitzt über einer kleinen Flamme, so wird das Metall, sobald es geschmolzen ist, von dem Schwamme aufgesaugt; rührt man alsdann die Masse mit einem Glasstäbchen um, so ist dieselbe in wenigen Augenblicken zu einem glänzenden Korne zusammengeflossen. Sind dem Schwamme erdige Substanzen beigemengt, wie Quarz-, Schwerspath-,

1) Engineer 60 S. 155; Engineering Mining Journ. 40 S. 219.

2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 613.

3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 1; gef. eingesandt.

Feldspathpulver u. dergl., so geht zwar das Legiren nicht immer mit der nämlichen Leichtigkeit von statten, wie bei einem reinen Schwamme, allein es gelingt vollkommen und zwar ohne dass von den fremden Stoffen etwas in dem erstarrten Metalle zurück bleibt. Das Wood'sche Metall vermag auf solche Weise etwa die Hälfte seines Gewichtes, oder mit anderen Worten, die doppelte Menge seines ursprünglichen Gehaltes an Blei aufzunehmen unter Bildung einer Legirung, welche in siedendem Wasser noch vollkommen flüssig ist. Stellt man den nämlichen Versuch an mit einem Schwamme, welchen man nach demselben Verfahren aus Bleiglanz oder gefälltem Schwefelblei dargestellt hat, so wird das geschmolzene Metall von dem Schwamme zu einer anfangs vollkommen glänzenden Masse aufgesaugt; rührt man dann dieselbe mit dem Glasstäbchen um, so macht sich alsbald das Vorhandensein eines schwarzen Körpers bemerkbar, welcher sich in dem flüssigen Metalle vertheilt und dem Zusammenfliessen desselben entgegenwirkt. Bei fortgesetztem Umrühren verliert dieses immer mehr seinen anfänglichen Glanz und überzieht sich mit einer grauen Haut, während gleichzeitig der Meniscus sich abflacht. Ohne Zweifel wird dieses Verhalten verursacht durch die Gegenwart einer, wenn auch nur höchst geringen Menge unzersetzten Schwefelbleis, welche in dem nach Storer's Verfahren dargestellten Schwamme, wie es scheint, stets enthalten ist. Kocht man den Schwamm einige Minuten lang mit starker Salzsäure aus, verdünnt hierauf mit Wasser und reducirt das entstandene Chlorblei durch einen erneuten Zusatz von Zink, so gibt jetzt der Schwamm beim Legiren in der Regel ein rein aussehendes Metall. Für die Zwecke der Probe erscheint es jedoch geeigneter, von der Abscheidung des Bleies nach Storer's Verfahren gänzlich abzusehen und den Bleiglanz zunächst durch kochende Salzsäure zu zerlegen und hierauf erst aus der entstandenen Lösung das Blei durch Zink zu fällen. Die Abscheidung des Bleies erfordert zwar auf solche Weise eine etwas längere Zeit, bei der geringen Menge Substanz jedoch, welche man zur Ausführung der Probe verwendet, dürfte dieser Umstand nicht erheblich in's Gewicht fallen. — Die Anwendung des Wood'schen Metalles zu dem vorliegenden Zwecke setzt natürlich voraus, dass dieses sowohl, wie die nach der Aufnahme des Bleies entstandene bleireichere Legirung nach dem Schmelzen unter wenig, mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser keine Gewichtsveränderung zeigt, oder dass wenigstens, falls eine solche sich ergeben sollte, dieselbe so geringfügig sei, dass sie vernachlässigt werden kann. Die hierüber angestellten Versuche haben das folgende Verhalten ergeben. Schmilzt man in einem kleinen Reagirröhrchen eine genau gewogene Menge einiger Gramme Wood'schen Metalles unter so viel angesäuertem Wasser, dass es hiervon bedeckt ist, und lässt hierauf langsam erkalten, so erhält man einen kleinen Regulus von etwas matt-politurartigem Glanze. Wägt man denselben, nachdem man ihn sorgfältig mit einem Tuche abgetrocknet hat, so wird man nicht selten die Erfahrung machen, dass sein Gewicht etwas grösser ist, wie dasjenige des

ursprünglich eingewogenen Metalles. Betrachtet man dann in einem solchen Falle den Regulus aufmerksam durch die Lupe, so wird man jedesmal auf dessen Oberfläche eine oder mehrere undichte Stellen entdecken, durch welche es verursacht wurde, dass eine gewisse Menge Wasser in das Innere desselben gelangte, in Folge dessen dann sein Gewicht vermehrt wurde. Lässt sich dagegen auf der Oberfläche des Metalles auch nicht die geringste Andeutung einer vorhandenen Höhlung wahrnehmen, so wird dessen Gewicht entweder genau gleich dem anfänglichen sein oder doch nur 0,1 bis 0,2 Milligrm. weniger betragen, falls man etwa nicht gerade die Menge des Wassers allzu gross genommen und das Schmelzen zu lange fortgesetzt hatte. Derartige Undichtigkeiten des Metalles treten weit seltener auf, wenn man für eine rasche Abkühlung desselben Sorge trägt und zu dem Ende das Röhrchen mit dem geschmolzenen Metalle unter kaltes Wasser taucht. Der Regulus zeigt dann nicht einen matten, sondern spiegelnden Glanz. Zerhaut man das langsam erkaltete Metall mittels eines scharfen Meissels, so ist dessen Bruchfläche, wie dieses nicht anders zu erwarten ist, krystallinisch. Auf der Oberfläche des Metalles ist dieses nur wenig erkennbar, welche zwar etwas matt, immerhin aber von einem noch ziemlich lebhaften Glanze ist. Anders verhält sich das Metall, nachdem man es mit einer seinem ursprünglichen Gehalte gleichen Menge Blei legirt hat. Die krystallinische Textur, welche dasselbe im Inneren zeigt, gibt sich auch auf der Oberfläche zu erkennen und zwar in einem stark ausgeprägten Maasse: dieselbe erscheint rauh und glanzlos. Das Metall ist dann stets wasserhaltig, hier jedoch nicht etwa in Folge einer ausgesprochenen Höhlung, sondern verursacht durch die krystallinische Beschaffenheit der Oberfläche und der hierdurch bedingten Porosität. Will man die Aufnahme von Wasser vermeiden, so ist es erforderlich, die Bildung krystallinischer Textur durch eine möglichst rasche Abkühlung des Metalles zu unterdrücken. Um dieses zu erreichen, genügt es jedoch nicht, das Röhrchen mit dem geschmolzenen Metalle unter kaltes Wasser zu tauchen, sondern man muss das flüssige Metall in kaltes Wasser ausgiessen; die Abkühlung geschieht auf erstere Art nicht plötzlich genug, was man sofort daran erkennt, dass die untere Fläche des Königs sich stets krystallinisch zeigt. Damit in der That jedoch der Zweck mit Zuverlässigkeit erreicht wird, ist es nothwendig, dass die Legirung vollkommen gleichartig sei. Hat man es nach dem Legiren des Schwammes versäumt, mit dem Glasstäbchen sorgfältig umzurühren, so kann das Metall selbst nach dem Ausgiessen bis zu mehreren Milligrammen Wasser zurückhalten, auch ohne dass sich solches durch ein deutliches Merkmal an der Oberfläche kundgibt. — Um das zur Ausführung der Probe erforderliche Metall herzustellen, trägt man in einen zum schwachen Rothglühen erhitzten hessischen Tiegel nacheinander 20 Th. reines Wismuth, 10 Th. Blei, 5 Th. Cadmium und 5 Th. Zinn ein, rührt mit einem Glasstabe gut um und giesst dann das Metallgemisch auf einen Porzellanteller aus. Streut man während des Schmelzens etwas Salmiak in den

Tiegel, so verhindert man die Bildung von Oxyd; das Metall bleibt auf seiner Oberfläche blank und fliesst bis auf den letzten Rest aus dem Tiegel. Das nöthigenfalls mit einer Bürste gereinigte Metall erhitzt man hierauf in einer Porzellanschale unter etwas Wasser, dem man einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, zum Schmelzen, durchmischt es noch einmal recht sorgfältig und taucht dann die Schale von aussen in kaltes Wasser. Den erhaltenen Metallkuchen zerschlägt man nunmehr, nachdem er abgetrocknet ist, in kleine Stückchen und wägt von diesen auf einer Handwage einzelne Portionen im Gewichte von annähernd 2 Grm. ab, welche man vorläufig auf eine Reihe bereitliegender Kartenblätter bringt, um sie nachher zu kleinen Königen umzuschmelzen. Zu diesem Zwecke verwendet man ein 40 bis 45 Millim. langes und etwa 15 Millim. weites Röhrchen mit möglichst dünnem, gleichförmigem Boden, welches man sich aus einem kleinen Reagirrohre darstellt, indem man dasselbe in der erwähnten Entfernung vom Boden absprengt und den scharfen Rand in einer Flamme rund schmilzt. In ein solches Röhrchen bringt man das abgewogene Metall, giesst etwas angesäuertes Wasser darauf und erhitzt es über einer kleinen Spiritusflamme zum Schmelzen. Hierauf lässt man das Metall unter einigem Umschwenken so weit erkalten, bis es anfängt etwas dickflüssig zu werden und taucht dann das Röhrchen rasch unter kaltes Wasser. Wie bereits bemerkt, fallen die Könige, wenn man in dieser Weise verfährt, nur selten undicht aus. Nichtsdestoweniger werden sich bei Darstellung einer grösseren Anzahl in der Regel einige vorfinden, welche fehlerhaft sind; diese hat man alsdann auszuscheiden und nochmals umzuschmelzen. Von solchen Königen oder Körnern stellt man sich einen dem vorliegenden Bedürfniss entsprechenden Vorrath her und bewahrt denselben in der Nähe der Wage auf. — Nach dem angegebenen Legirungsverhältnisse enthält jedes Korn 1 Grm. Wismuth, 0,5 Grm. Blei, 0,25 Grm. Zinn und 0,25 Grm. Cadmium; dasselbe vermag etwa 1 Grm. Blei aufzunehmen. Damit das Metall jedoch in Folge des vermehrten Bleigehaltes nicht allzuviel von seiner Leichtflüssigkeit verliere, erscheint es gerathen, im Allgemeinen zur Ausführung der Probe nur so viel von der Substanz zu verwenden, dass die darin enthaltene Bleimenge nicht viel mehr wie 0,5 Grm. beträgt. Es mag noch darauf hingewiesen werden, dass die Körner, falls man das hier als zweckmässig empfohlene Gewicht von 2 Grm. beibehalten will, wohl nicht zu schwer sein dürften, um auch nach der Aufnahme des Bleies auf der in den Probirlaboratorien gebräuchlichen Kornwage noch ausgewogen werden zu können.

Wenn es sich um die Untersuchung solcher Substanzen handelt, welche ausser Blei keine anderen durch Zink fällbaren Metalle enthalten, und keine Schwefelverbindungen, welche durch kochende Salzsäure nicht zersetzbar sind, wie Eisenkies u. dergl., so benutzt man als Gefässe, worin man die Behandlung des Probirgutes mit Salzsäure, sowie die darauffolgende Fällung des Bleies durch Zink vornimmt, zweckmässig etwas weite Reagirröhren von etwa 50 bis 60 Kubikcent. Inhalt.

Ein jedes Rohr trägt auf seiner Mündung einen kleinen Glastrichter, dessen Hals mit Hülfe der Feile abgenommen wurde, und durch dessen Oeffnung ein dünner, leicht an dieselbe anschliessender Glasstab gesteckt ist, der am unteren Ende in eine nicht allzu scharfe Spitze ausläuft, siehe Fig. 29. Beim Erhitzen befinden sich die Röhren auf einem geeigneten Gestelle, woselbst sie, nebeneinander, in geneigter Lage, sämmtlich mit ihrer Mündung nach vornen gerichtet, gehalten werden. — Hat man die Röhren mit dem abgewogenen Probirgute beschickt, so fügt man demselben soviel Salzsäure von 1,10 spec. Gew. hinzu, dass diese etwa das 30fache von der Menge des vorhandenen Schwefelbleies beträgt, erhitzt hierauf so lange, als man noch eine Einwirkung der Säure wahrnimmt und verdünnt dann den Inhalt mit etwa dem gleichen Raumtheil Wasser. Uebrigens trage man Sorge dafür, dass die Röhren nicht mehr als bis zur Hälfte mit der Flüssigkeit angefüllt sind. — Das Erhitzen so lange fortzusetzen, bis jede Spur von Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, ist weder nothwendig noch räthlich; im Gegentheile gereicht es der Probe zum Vortheil, wenn in der Flüssigkeit noch Schwefelwasserstoff zurückbleibt.

Fig. 29.



Um nun die Fällung des Bleies vorzunehmen, legt man die Röhren neben einander in ein gemeinsames, auf etwa 70° erhitztes Wasserbad, wirft in jede derselben ein Stückchen Zink im Gewichte von etwa 1 Grm. und sorgt dafür, dass der Inhalt öfters gut umgerührt wird. Sollte nach Verlauf einiger Zeit die Wasserstoffentwicklung allzu sehr nachlassen, so hat man nur nöthig, mit der Spitze des Glasstabes etwas in den Schwamm zu stechen, um diese in verstärktem Maasse wieder hervorzurufen. Glaubt man annehmen zu dürfen, dass die Fällung des Bleies der Hauptmenge nach beendigt ist, so spritzt man den Trichter ab und zieht ihn über den Glasstab heraus, um nun das öfter zu wiederholende Umrühren ungehinderter vornehmen zu können. Gleichzeitig thut man gut daran, noch ein kleines Zinkstückchen in das Rohr zu werfen.

Hat die Entwicklung von Wasserstoffgas aufgehört, so handelt es sich nunmehr um die Prüfung, ob in der Flüssigkeit kein Blei mehr enthalten ist. Zu dem Ende nimmt man das betreffende Rohr aus dem Wasserbade, wirft in dasselbe ein kleines Stückchen Magnesiumband von etwa 4 Quadratmillim. Grösse und sorgt durch geeignetes Schütteln dafür, dass sich dasselbe in einem möglichst grossen Theile der Flüssigkeit herumzutreiben genöthigt ist. Verschwindet hierbei das Magnesium vollständig, so ist die Flüssigkeit bleifrei. Verbleibt dagegen ein auf der Oberfläche schwimmender Rückstand, etwa gar ein grösseres schwarzes Bällchen, so ist noch ein weiterer Zinkzusatz erforderlich. Die Grösse des verbliebenen Rückstandes gewährt hierbei einen Anhaltspunkt, ob man zur Entfernung des in der Lösung noch vorhandenen Bleies mit einem

kleineren oder grösseren Zinkstückchen ausreichen wird ¹⁾. — Hat man sich von der vollständigen Ausfällung des Bleies überzeugt, so bleibt nur noch zu prüfen übrig, ob im Inneren des Schwammes kein gelöstes Zink mehr verborgen ist. Zu dem Zwecke sticht man mit der Spitze des Glasstabes an verschiedenen Stellen in den Schwamm und achtet darauf, ob man nicht mehr das Geräusch entweichenden Wasserstoffgases wahrnimmt. Hat man sich auch in dieser Beziehung Gewissheit verschafft, so drückt man den Schwamm etwas mit dem Glasstabe zusammen und giesst die Flüssigkeit ab. Ein Mitreissen von Schwammtheilchen ist hierbei nicht zu befürchten. Sollten erdige Substanzen in grösserer Menge bei dem Schwamm zugegen sein, so ist es zweckmässig, dieselben zuvor durch einiges Schütteln aufzuwirbeln, um sie zum grössten Theile mit dem Abgusse zu entfernen. Gleich darauf, nachdem man die Flüssigkeit von dem Schwamme abgegossen hat, übergiesst man denselben mit so viel Wasser, dass er hiervon bedeckt ist, und fügt, zur Abstumpfung der noch vorhandenen freien Säure, etwas gefälltes Calciumcarbonat hinzu, so dass schliesslich die Flüssigkeit eine nur noch schwach saure Reaction besitzt. — Während die Fällung des Bleies von statten ging, hat man die frei zur Verfügung stehende Zeit zweckmässig dazu benutzt, die zu den Proben erforderliche Anzahl Körner abzuwägen und diese in einer den Ordnungsnummern entsprechenden Reihenfolge zum Gebrauche bereit zu legen. — Um nun den Schwamm zu legiren, lässt man das gewogene Korn sachte in das Rohr hinabgleiten, drückt, währenddem man über einer kleinen Spiritusflamme erhitzt, den Schwamm mittels des Glasstabes wider das schmelzende Metall und bewirkt dann durch abwechselndes Rühren und Umschwenken die Vereinigung beider. Ob man dieselbe vollständig erreicht hat, erkennt man daran, dass sich beim Umschwenken in der Flüssigkeit keine Schwammtheilchen mehr wahrnehmen lassen. Hierauf taucht man den unteren Theil des Rohres in kaltes Wasser, nimmt das erstarrte Korn heraus, spült es ab und legt es nach dem Abtrocknen vorläufig wieder an seine ursprüngliche Stelle. Also verfährt man der Reihe nach mit den übrigen Proben. Die bequemste und praktischste Art, den erwähnten Wassergehalt zu entfernen, ist die, dass man die Körner noch einmal unter wenig angesäuertem Wasser schmilzt und dann das flüssige Metall in kaltes Wasser ausgiesst. Zu dem Ende stellt man sich ein grösseres mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas bereit; in demselben befindet sich ein weites Reagirrohr, in welches man, dicht über dem

1) Für die Beschaffung solcher Zinkstückchen von einer beliebigen, für den Augenblick gerade erwünschten Grösse, welche zugleich bei geringem Gewichte eine möglichst grosse Oberfläche besitzen, ist es für hier, wie für ähnliche Fälle äusserst bequem, das Metall in der Form eines dünnen Bleches vorrätig zu haben, welches leicht mit der Scheere durchschnitten werden kann. Man stellt sich dasselbe rasch dadurch her, dass man reines Zink in einem kleinen Porzellantiegelchen über der Spirituslampe zum Schmelzen bringt, etwas Salniak darauf streut und nun das glänzend gewordene Metall von einiger Höhe herab auf einen Porzellanteller fallen lässt. Je nachdem dieses höher oder tiefer geschieht, hat man es ganz in der Hand, das Blech von jeder gewünschten Stärke zu erhalten.

Boden, um ein Durchschlagen desselben durch das hereinfallende Korn zu verhindern, eine Korkscheibe eingesetzt hat. Man bringt nun das wasserhaltige Korn in das früher beschriebene Röhrchen, übergiesst es mit einer kleinen Menge angesäuerten Wassers und erhitzt es über der Lampe zum Schmelzen, während man gleichzeitig noch einmal recht sorgfältig mit einem Glasstäbchen umrührt. Hierauf hebt man mit der linken Hand das Reagirrohr etwas über den Spiegel des im Becherglase befindlichen Wassers empor, bringt das Röhrchen mit dem geschmolzenen Metalle dicht neben dessen Mündung, lässt unter einigem Schütteln so weit erkalten, bis das Metall anfängt schwerflüssig zu werden, kippt dann das Röhrchen rasch um und lässt das Korn in das Rohr fallen. — Giesst man das geschmolzene Metall zu heiss aus, so wird das Korn, falls es nicht gar in mehrere Stücke zerreisst, leicht zackig und lässt sich dann schwierig abtrocknen, während in den gleichzeitig sich gerne bildenden Falten Wasser zurückbleiben kann. Dieses kann sich vorzugsweise dann ereignen, wenn die Menge des aufgenommenen Bleies nur gering, die Legirung also sehr leichtflüssig war. — Bei Befolgung des soeben beschriebenen Verfahrens dürfte es nicht leicht vorkommen, dass die Körper noch eine wägbare Menge Wasser zurückhalten. Nichtsdestoweniger erscheint es der Sicherheit halber empfehlenswerth, nach der Wägung die Operation zu einem wiederholten Male vorzunehmen. Zeigt sich bei der darauffolgenden Wägung das Gewicht des Kornes unverändert, oder um nicht mehr wie 0,1 bis 0,2 Milligr. verringert, so darf man mit Beruhigung die anfängliche Wägung als die richtige betrachten. Für den Fall, dass man es vorziehen sollte, die Körner durch trocknes Erhitzen zu entwässern, ist zu bemerken, dass hierbei das Metall sich auch bei dem allergeringsten Wassergehalte stark aufbläht, gleichzeitig Theilchen desselben umherschleudernd. Um also Verlusten zu entgehen, darf dieses nur in einem wohlbedeckten Gefässe vorgenommen werden. Am besten verwendet man hierzu zwei gut auf einander passende Uhrgläser, welche man sammt dem ursprünglichen Korne zuvor tarirt hat. Das Erhitzen nimmt man zweckmässig auf einer heissen Eisenplatte vor.

Verfahren, wenn die Probesubstanz ausser Blei noch andere durch Zink fällbare Metalle, bezw. durch Salzsäure unzersetzbare Schwefelverbindungen enthält, jedoch mit Ausnahme des Antimons. Da beim Kochen von Kupferkies mit starker Salzsäure nicht unbeträchtliche Mengen von Kupfer in die Lösung übergehen, so bleibt keine andere Wahl, als das Blei in Sulfat überzuführen und die Salze der fremden Metalle durch Auswaschen zu entfernen. Zu dem Ende übergiesst man die in dem Reagirrohre befindliche Probe mit einigen Cubikcentimetern Königswasser, setzt auf die Mündung des ersteren einen Glasklicker und erhitzt bis zur beendigten Zersetzung. Hierauf entfernt man den Klicker, nachdem man ihn abgespritzt hat, gibt in das Rohr etwas Schwefelsäure und erhitzt nun von Neuem so lange, bis man die Dämpfe

kleineren oder grösseren Zinkstückchen ausreichen wird ¹⁾. — Hat man sich von der vollständigen Ausfällung des Bleies überzeugt, so bleibt nur noch zu prüfen übrig, ob im Inneren des Schwammes kein gelöstes Zink mehr verborgen ist. Zu dem Zwecke sticht man mit der Spitze des Glasstabes an verschiedenen Stellen in den Schwamm und achtet darauf, ob man nicht mehr das Geräusch entweichenden Wasserstoffgases wahrnimmt. Hat man sich auch in dieser Beziehung Gewissheit verschafft, so drückt man den Schwamm etwas mit dem Glasstabe zusammen und giesst die Flüssigkeit ab. Ein Mitreissen von Schwammtheilchen ist hierbei nicht zu befürchten. Sollten erdige Substanzen in grösserer Menge bei dem Schwamme zugegen sein, so ist es zweckmässig, dieselben zuvor durch einiges Schütteln aufzuwirbeln, um sie zum grössten Theile mit dem Abgusse zu entfernen. Gleich darauf, nachdem man die Flüssigkeit von dem Schwamme abgegossen hat, übergiesst man denselben mit so viel Wasser, dass er hiervon bedeckt ist, und fügt, zur Abstumpfung der noch vorhandenen freien Säure, etwas gefälltes Calciumcarbonat hinzu, so dass schliesslich die Flüssigkeit eine nur noch schwach saure Reaction besitzt. — Während die Fällung des Bleies von statten ging, hat man die frei zur Verfügung stehende Zeit zweckmässig dazu benutzt, die zu den Proben erforderliche Anzahl Körner abzuwägen und diese in einer den Ordnungsnummern entsprechenden Reihenfolge zum Gebrauche bereit zu legen. — Um nun den Schwamm zu legiren, lässt man das gewogene Korn sachte in das Rohr hinabgleiten, drückt, währenddem man über einer kleinen Spiritusflamme erhitzt, den Schwamm mittels des Glasstabes wider das schmelzende Metall und bewirkt dann durch abwechselndes Rühren und Umschwenken die Vereinigung beider. Ob man dieselbe vollständig erreicht hat, erkennt man daran, dass sich beim Umschwenken in der Flüssigkeit keine Schwammtheilchen mehr wahrnehmen lassen. Hierauf taucht man den unteren Theil des Rohres in kaltes Wasser, nimmt das erstarrte Korn heraus, spült es ab und legt es nach dem Abtrocknen vorläufig wieder an seine ursprüngliche Stelle. Also verfährt man der Reihe nach mit den übrigen Proben. Die bequemste und praktischste Art, den erwähnten Wassergehalt zu entfernen, ist die, dass man die Körner noch einmal unter wenig angesäuertem Wasser schmilzt und dann das flüssige Metall in kaltes Wasser ausgiesst. Zu dem Ende stellt man sich ein grösseres mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas bereit; in demselben befindet sich ein weites Reagirrohr, in welches man, dicht über dem

1) Für die Beschaffung solcher Zinkstückchen von einer beliebigen, für den Augenblick gerade erwünschten Grösse, welche zugleich bei geringem Gewichte eine möglichst grosse Oberfläche besitzen, ist es für hier, wie für ähnliche Fälle äusserst bequem, das Metall in der Form eines dünnen Bleches vorrätig zu haben, welches leicht mit der Scheere durchgeschnitten werden kann. Man stellt sich dasselbe rasch dadurch her, dass man reines Zink in einem kleinen Porzellantiegelchen über der Spirituslampe zum Schmelzen bringt, etwas Salmiak darauf streut und nun das glänzend gewordene Metall von einiger Höhe herab auf einen Porzellanteller fallen lässt. Je nachdem dieses höher oder tiefer geschieht, hat man es ganz in der Hand, das Blech von jeder gewünschten Stärke zu erhalten.

Boden, um ein Durchschlagen desselben durch das hereinfallende Korn zu verhindern, eine Korkscheibe eingesetzt hat. Man bringt nun das wasserhaltige Korn in das früher beschriebene Röhrchen, übergiesst es mit einer kleinen Menge angesäuerten Wassers und erhitzt es über der Lampe zum Schmelzen, während man gleichzeitig noch einmal recht sorgfältig mit einem Glasstäbchen umrührt. Hierauf hebt man mit der linken Hand das Reagirrohr etwas über den Spiegel des im Becherglase befindlichen Wassers empor, bringt das Röhrchen mit dem geschmolzenen Metalle dicht neben dessen Mündung, lässt unter einigem Schütteln so weit erkalten, bis das Metall anfängt schwerflüssig zu werden, kippt dann das Röhrchen rasch um und lässt das Korn in das Rohr fallen. — Giesst man das geschmolzene Metall zu heiss aus, so wird das Korn, falls es nicht gar in mehrere Stücke zerreisst, leicht zackig und lässt sich dann schwierig abtrocknen, während in den gleichzeitig sich gerne bildenden Falten Wasser zurückbleiben kann. Dieses kann sich vorzugsweise dann ereignen, wenn die Menge des aufgenommenen Bleies nur gering, die Legirung also sehr leichtflüssig war. — Bei Befolgung des soeben beschriebenen Verfahrens dürfte es nicht leicht vorkommen, dass die Körper noch eine wägbare Menge Wasser zurückhalten. Nichtsdestoweniger erscheint es der Sicherheit halber empfehlenswerth, nach der Wägung die Operation zu einem wiederholten Male vorzunehmen. Zeigt sich bei der darauffolgenden Wägung das Gewicht des Kornes unverändert, oder um nicht mehr wie 0,1 bis 0,2 Milligr. verringert, so darf man mit Beruhigung die anfängliche Wägung als die richtige betrachten. Für den Fall, dass man es vorziehen sollte, die Körner durch trocknes Erhitzen zu entwässern, ist zu bemerken, dass hierbei das Metall sich auch bei dem allergeringsten Wassergehalte stark aufbläht, gleichzeitig Theilchen desselben umherschleudernd. Um also Verlusten zu entgehen, darf dieses nur in einem wohlbedeckten Gefässe vorgenommen werden. Am besten verwendet man hierzu zwei gut auf einander passende Uhrgläser, welche man sammt dem ursprünglichen Korne zuvor tarirt hat. Das Erhitzen nimmt man zweckmässig auf einer heissen Eisenplatte vor.

Verfahren, wenn die Probesubstanz ausser Blei noch andere durch Zink fällbare Metalle, bezw. durch Salzsäure unzersetzbare Schwefelverbindungen enthält, jedoch mit Ausnahme des Antimons. Da beim Kochen von Kupferkies mit starker Salzsäure nicht unbedeutliche Mengen von Kupfer in die Lösung übergehen, so bleibt keine andere Wahl, als das Blei in Sulfat überzuführen und die Salze der fremden Metalle durch Auswaschen zu entfernen. Zu dem Ende übergiesst man die in dem Reagirrohre befindliche Probe mit einigen Cubikcentimetern Königswasser, setzt auf die Mündung des ersteren einen Glasklicker und erhitzt bis zur beendigten Zersetzung. Hierauf entfernt man den Klicker, nachdem man ihn abgespritzt hat, gibt in das Rohr etwas Schwefelsäure und erhitzt nun von Neuem so lange, bis man die Dämpfe

Gebrauche wieder zugeführt werden können, indem man sie mit der geeigneten Menge Wismuth, Cadmium und Zinn legirt. Ein jedes Korn wird nach seiner Auswage in ein Blättchen Papier gewickelt, worauf man die Menge des aufgenommenen Bleies bemerkt hat. Handelt es sich nun um die Herstellung neuer Körner, so hat man nur nöthig, die auf den einzelnen Blättchen geschriebenen Zahlen zu addiren, um aus der erhaltenen Summe alsbald diejenige Menge der übrigen Metalle zu erfahren, welche man beim Umschmelzen zuzusetzen hat, damit man wieder eine Legirung von der ursprünglichen Zusammensetzung erhält. In der Voraussetzung, dass man bei einer regelmässigen Anwendung des Verfahrens die hierzu erforderlichen Körner für die Regel in nahezu gleichbleibender Anzahl herstellen wird, und dass demgemäss jedesmal nur ein Theil der gebrauchten Körner hierzu verwendet wird, bei einer durchschnittlichen Aufnahme von 0,5 Grm. Blei für das Korn würde dieser die Hälfte der Gesamtmenge betragen, benutzt man zweckmässig den übrig bleibenden Theil dazu, um hieraus bei gelegener Zeit das darin enthaltene Wismuth abzuscheiden. Bei dem verhältnissmässig hohen Preise des chemisch reinen Metalles (gegenwärtig 32 M. für 1 Kilogr.) erscheint diese Arbeit jedenfalls lohnenswerth. Die in einem grösseren Kolben befindlichen Körner übergiesst man nach und nach mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., bei Vermeidung eines allzu grossen Ueberschusses. Nach beendigter Reaction erhitzt man so lange, als noch eine Einwirkung der Säure bemerkbar ist, lässt erkalten und filtrirt von dem wismuthhaltigen Zinn-oxyde ab, welches man mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser auswäscht. Zu dem Filtrate fügt man hierauf gesättigte Kochsalzlösung in solcher Menge, dass diese ausreichend ist, um die vorhandenen Nitrate in Chloride überzuführen, filtrirt von dem ausgeschiedenen Chlorbrei ab, stumpft im Filtrate den etwa allzu grossen Säureüberschuss mit etwas Soda oder Salmiakgeist ab und fällt dann das Wismuth durch eine grosse Menge Wasser. Den entstandenen Niederschlag lässt man absitzen, wäscht ihn durch wiederholtes Abgiessen aus, bringt ihn auf's Filter und trocknet ihn. Hierauf vermengt man das Oxychlorid mit dem gleichen Gewichte einer Mischung aus 4 Th. trockner Soda und 1 Th. Weizenmehl, bringt das Gemisch in einen hessischen Tiegel und setzt diesen einige Zeit hindurch der Hitze eines Kohlenfeuers aus. Der nach dem Zerschlagen des Tiegels erhaltene Regulus beträgt seinem Gewichte nach in der Regel etwa $\frac{9}{10}$ der Menge des in den Körnern enthaltenen Wismuths. Diese Scheidungsmethode genügt für den vorliegenden Zweck. Erfahrungsmässig nämlich verbleibt ein Theil des Wismuthes bei dem Zinn-oxyde, und ferner wird der Niederschlag von basischem Wismuthchlorid nicht völlig bleifrei erhalten; die Menge des in dem Metalle enthaltenen Bleies ist jedoch nicht so gross, dass man dieselbe bei der Legirung zu berücksichtigen nöthig hätte.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Wood'sche Metall auch bei der Gewichtsbestimmung einiger anderer Metalle mit Vortheil angewendet werden kann; sei es, dass deren Abscheidung durch Zink oder

die Elektrolyse geschieht. Zunächst muss hier an das Wismuth und das Zinn gedacht werden, welche beide etwa in gleicher Menge wie das Blei von dem Metalle aufgenommen werden. Indessen auch zur Bestimmung des Zinks und des Cadmiums, deren Wägung im elektrolytisch gefällten Zustande mit Schwierigkeiten verbunden ist, dürfte sich vielleicht dasselbe als geeignet erweisen.

J. Habermann¹⁾ bespricht Versuche über Aufbereitung auf dem Salzburger Stoossherde. — B. Hershey (Amer. P. 289 261) will die Erze durch Centrifugalkraft trennen.

F. Posepny²⁾ beschreibt die Erzlagerstätten von Eureka in Nevada, — E. Reyer³⁾ die von Utah.

Nach einer Angabe⁴⁾ soll es vortheilhaft sein, Bleierze mit geschmolzenem Roheisen zu reduciren. Zu diesem Zwecke soll der Bleiglanz aus dem Röstofen in eine kleine Bessemerbirne gebracht, dann aus einem Kupolofen 50 bis 80 Procent des Mineralen an geschmolzenem Roheisen eingelassen werden. Die Reduction soll sehr rasch beendet sein, ohne dass erhebliche Mengen Bleirauch entweichen.

J. Quaglio in Frankfurt a. M., J. Pintsch in Berlin und A. Lentz in Stettin (* D. R. P. Nr. 29 551) wollen in einem Ofen zur Darstellung oder Schmelzung von Metallen gleichzeitig Kohlenoxyd oder Schwefelkohlenstoff gewinnen. Zu diesem Zwecke sind zwei Schachtöfen *H* (Fig. 30 u. 31 S. 134) durch Kanal *X* verbunden, gasdicht mit einem eisernen Mantel *A* umgeben und an der heissesten Stelle mit einem Wasserkühlringe *B* versehen. Der untere Theil *J* ist erweitert, wodurch beim Herabfallen der Füllung für den Abzug der Gase und das Einblasen der Luft ein freier Raum *W* sich bildet. Die Thüren *C* und *D* dienen zum Ziehen der Asche und Schlacken, die Oeffnungen *z* zum Nachstossen. Die beiden Schachtöfen *H* werden mit Kohle gefüllt, bei *W* angeheizt und die Gase bei *P* abgesaugt; hierdurch tritt die Verbrennungsluft durch den einen freien Schlitz des Schiebers zu den Kohlen, während durch den mit dem Muschelschieber *G* überdeckten Schlitz aus dem anderen Ofen die Gase abgezogen werden. Man kann gleichzeitig auch ein Gebläse anbringen, in welchem Falle der obere Theil des Schiebers mit einem luftdichten Kasten umgeben wird, in welchen das Zuführungsrohr vom Gebläse einmündet; gleichzeitig mit der Luft kann man auch Dampf einströmen lassen, wodurch nebst Kohlenoxyd auch Wasserstoffgas gebildet wird. Sobald die Kohle im ersten Schachte glühend ist, wird der Schieber nach der anderen Seite verschoben und tritt nun sofort der umgekehrte Kreislauf ein. Ist auch die Kohle im zweiten Schachte glühend, so kann mit dem Aufgeben der Erze, mit Kohle gemischt, durch den Fülltrichter *EF* begonnen werden. Die reducirten Metalle, welche flüssig bleiben, sammeln sich im Schöpfherde *K*. Die dampfförmigen Metalle

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 699.

2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 448.

3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 78.

4) Génie civ. 7 S. 217.

und Metalloxyde gehen nach dem zweiten Schachtofen über, in welchem sie vollständig reducirt werden, während gleichzeitig die etwa noch vorhandene schädliche Kohlensäure zu Kohlenoxyd verwandelt wird. Die Metaldämpfe werden abgesaugt und gehen durch Rohre *M* zum Conden-

Fig. 30.

Fig. 31.

sator *N*. Das Kohlenoxyd oder Wassergas geht durch *P* nach einem Gasbehälter, um von dort weiter zu Heizungszwecken verwendet zu werden. Wird in diesem Ofen die unmittelbare Reduction von Blende mit Kohle vorgenommen, wobei Schwefelkohlenstoff gebildet wird, so ist zwischen der Auslassöffnung *P* und dem Sauger ein kräftig wirkender,

mit Wasser gefüllter Kühler einzuschalten. — Bei schwer reducirbaren Erzen. Erzen mit viel Schlacke gebenden Bestandtheilen oder bei Kohlen von minderer Beschaffenheit ist die Erzeugung von höheren Temperaturen, als durch die Verbrennung der Kohle zu Kohlenoxyd entsteht, nothwendig. Diese höheren Temperaturen können erzeugt werden durch Vorerhitzung der Verbrennungsluft in einem der bekannten Lufterhitzungsapparate, wobei zur Erhitzung ein Theil der abgesaugten Gase in letzteren Apparaten verbrannt werden kann. Oder man verbrennt einen Theil der erzeugten Gase in einem in den Schachtofen selbst eingebauten, geschlossenen, feuerfesten Raum, wodurch dessen Umfassungswände und folglich auch der umgebende Raum des Schachtofens auf Weissglut erhalten wird.

Soulages¹⁾ will Erze aller Art dadurch reduciren, dass er sie fein gepulvert mit reinem Kohlenoxyd zusammenbringt. Er bildet sich ein, durch die Zersetzung (z. B. $\text{PbO} + \text{CO} = \text{Pb} + \text{CO}_2$) die erforderliche Ofentemperatur erhalten zu können.

O. H. Hahn²⁾ bespricht das Verschmelzen silberhaltiger Bleierze im Westen der Vereinigten Staaten. Darnach ist das Singulosilicat $2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{R}_2\text{SiO}_4$ oder $2\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 = \text{R}_4(\text{SiO}_4)_3$ die für die Bleihüttenleute wichtigste Schlacke. Eine typische Schlacke von der Formel $6\text{FeO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 4\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, in welcher der Procentsatz des Kalks zum Eisenoxydul wie 1 : 2, ist lange bekannt, jedoch nach bisher bekannten Analysen selten hergestellt, bis Eilers und einige andere Metallurgen ihre trefflichen Eigenschaften erkannten. Diese Schlacke ist bestimmt charakterisirt durch ihre physikalischen Eigenschaften, so dass, wer sie einmal im Schlackentiegel gesehen hat, sie nicht wieder vergisst. Bei genügendem Brennmaterialaufwand enthält sie weder Blei noch Silber, und es rührt ein etwaiger Metallgehalt stets nur von kleinen Steintheilchen her, die in derselben enthalten sind, wenn in Folge ungenügender Hitze dieselben sich nicht haben trennen können. Geht ein Ofen einmal auf solche Schlacke, so kann sein Betrieb nur durch grosse Sorglosigkeit gestört werden. Hinzufügen oder Wegnehmen von einigen Kilogramm. des einen oder anderen Flussmittels wird sich, in den Herd gelangt, sofort durch Erscheinen einer neuen Schlacke bemerklich machen. Dies erklärt, warum beim Beschicken nach der alten Methode nach Maass und nicht nach Gewicht eine typische Schlacke von bleibender Zusammensetzung nicht erhalten werden konnte. Jeder Topf Schlacke, der aus dem Ofen kommt, ist dabei verschieden vom andern, und wenn der Ofen in Unordnung geräth, so ist es nicht möglich zu ermitteln, was die Ursache ist. — Die Erfahrung hat gelehrt, dass Mangan ähnlich dem Eisen wirkt; Magnesia, Baryt und Strontian ähnlich dem Kalk. Ist Thonerde vorhanden, so muss man die Schlacke durch Kieselsäurezuschlag saurer machen, so dass sie einem Singulosilicat von der Formel

1) Compt. rend. de la Soc. de l'industr. miner. 1884 S. 45.

2) Engineering Mining Journ. 36 Nr. 8; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 90.

$2\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2$ entspricht; andernfalls würde man eine zu basische Schlacke erhalten. Eine Schlacke von obiger Zusammensetzung, welche so viel Kalk bedarf, wird die Behandlung mancher Erzsor ten, die viel eisen- und manganhaltige Stoffe führen, sehr theuer machen, da dieselben den Procentgehalt an Erz in der Schmelzpost sehr herabdrücken. Dies veranlasste Eilers, als er die Erze der Flagstaff-Grube in Utah verarbeitete, eine Schlacke zu wählen, deren Zusammensetzung der Formel $6\text{FeO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 2\text{CaO}, \text{SiO}_2$ entspricht und in der das Verhältniss von Kalk zu Eisenoxyd sich wie 1 : 4 verhält. Sie ist schwarz, häufig mit rostbraunem Ueberzuge und faseriger Textur. Sie erfüllt alle Anforderungen an eine gute Schlacke, ist jedoch nicht ganz so frei von Bleioxyd und Silber, wie die frühere. Sie erhält den Ofen offen, d. h. frei von Herdansätzen, und ist besonders geeignet zum Schmelzen von Erzen mit hohem Gehalt an Zink, diesem grössten Feinde des Bleihüttenmannes. Zinkoxyd macht eine Schlacke schwer schmelzbar und Zinksilicat ist unschmelzbar; aber beide lösen sich leicht in einem Ueberschuss von Schlacke der beschriebenen Art, während eine kalkreichere Schlacke weniger flüssig wird. Eisenoxyd vergrössert die Flüssigkeit zinkhaltiger Substanz, während Kalk sie herabdrückt. — Wenn das Verhältniss von Eisenoxydul sich über jene Grenzen erhebt, zu gleicher Zeit jedoch der einem Singulosilicat entsprechende Säuregrad sich erhält, so ergibt sich die bemerkenswerthe Thatsache, dass die Schlacke bleireich wird. In Folge dessen ändert sich ihre physikalische Beschaffenheit vollständig, sie zeigt bläuliche Farbe und auf dem Bruche Wachsglanz, läuft wie Stearin und bildet harte Ansätze im Ofenherd. Diese Schlacke wurde früher auf einigen Werken in Leadville erzeugt, wo die Nothwendigkeit des Kalkverbrauchs in der Beschickung verschrieen war und so viel Blei und Silber verschwendet wurde. Der Mangel an Eisen in den Utaherzen und die grossen Kosten eines Eisenzuschlags im Vergleich zum Kalk veranlassten hervorragende Hüttenleute in Utah, als Typus eine Schlacke zu erfinden, in welcher das Verhältniss zwischen Kalk und Eisenoxydul grösser wäre als 1 : 2, und sie scheinen Erfolg gehabt zu haben. Eine Probe von den Hornsilberwerken hatte eine Farbe wie Ofenpolitur, grauen Glanz und gut ausgebildete Krystalle in den Höhlungen. Schneider¹⁾ gibt folgende Zusammensetzung an:

SiO_2	35
FeO	25
CaO	26
Al_2O_3	10
Unbestimmt	4

entsprechend der Formel $6\text{FeO}, 3\text{SiO}_2 + 8\text{CaO}, 4\text{SiO}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2$.

Bei den Schmelzöfen geht man mehr und mehr zu grossen vier-eckigen R a c h e t t e'schen Oefen über.

1) Engineering Mining Journ. 34 S. 283.

M. W. Iles¹⁾ bespricht die Wirkung des Mangans beim Verschmelzen silberhaltiger Bleierze. Während A. Eilers²⁾ in der Schlacke nur dann Blei und Silber fand, wenn dieselbe Mangan enthielt, hat Iles gefunden, dass Mangan nicht Silberverlust herbeiführt, sondern ihn öfter verhindert. Ferner hatte er zu wiederholten Malen Beschickungen von 1200 bis 1800 Tonnen mit ungewöhnlich hohem Mangangehalt hergestellt und nicht bemerkt, dass Mangan das geringste Bestreben hätte, „Ofensauen“ oder „helle Gichten“ hervorzubringen. — Enthält ein zu schmelzendes Erz mässige Mengen Mangan, so ist seine Wirkung gleich der des Eisens anzusehen, ist der Gehalt bedeutend, so ist auf seine Leichtschmelzbarkeit Rücksicht zu nehmen sowie auf seine Fähigkeit, kieselsäurereiche Schlacken flüssig zu machen und auf seine grosse Aufnahmefähigkeit für Kieselsäure. Es ist also bei einem vorhandenen grösseren Gehalt daran ihm bei Beschickungsberechnungen eine grössere Wirkung zuzuschreiben als dem Eisen. — Ist somit im Allgemeinen Mangan als ein für die Bleisilberindustrie günstiger Bestandtheil anzusehen, so muss es doch mit Vorsicht behandelt werden. In einem Falle hatte durch Vernachlässigung der Anwesenheit des Mangans die Schlacke den hohen Gehalt von 8 bis 10 Proc. Blei. Mit denselben Erzen hat sich aber auch eine Schlacke von 0,5 bis 1,25 Proc. Blei erblasen lassen, was für obige Ansicht spricht. — Einige auf den Harshaw works zu Tombstone in Arizona erblasene manganhaltige Schlacken, ergaben nach W. T. Page: Spec. Gew. 3,73, SiO_2 29,60 Proc., FeO 11,56 Proc., Al_2O_3 6,34 Proc., MnO 43,25 Proc., CaO 7,50 Proc., Summe 98,25. — Diese Schlacke ergab bei der trockenen Probe 1,4 Proc. Blei und nur bei grösster Sorgfalt liess sich eine Spur Silber entdecken. Diese Proben waren ganz frei von Stein und Speise; sie waren krystallinisch, grosse säulenförmige Prismen zeigend und hatten einen bemerkenswerth niedrigen Schmelzpunkt. Dünne Bruchstücke waren amethystfarben. — Im Allgemeinen scheint die Ansicht vorhanden zu sein, dass bei allen Erzen, in denen das Mangan als Superoxyd existirt, Silberverluste sich leichter ereignen und man nimmt als Ursache hiervon meist an MnO_2 gebe bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ein Atom Sauerstoff ab, das sich mit Silber zu einem Oxyd Ag_2O vereinige; da dies Oxyd eine starke Basis ist, so verbinde es sich seinerseits mit Kieselsäure und gehe als Silicat in die Schlacke. Iles hat bei sorgfältiger Analyse stets gefunden, dass in derartigen Schlacken, wenn man den Gehalt an Eisen und Mangan addirt, sich ein unpassendes Verhältniss dieser Basen zur Kieselsäure ergibt. Zudem ist bei obiger Behauptung anscheinend übersehen, dass Silberoxyd in hoher Temperatur zerfällt. — Abgesehen von dem guten Einfluss, den das Mangan ausübt, indem es grosse Mengen Kieselsäure flüssig macht, ist besonders zu be-

1) Chemic. News 50 S. 194; School of Mines Quaterly 1884 S. 217; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 16.

2) Engineering Mining Journ. 1883.

rücksichtigen, dass beim Verarbeiten von Zinkerzen durch das Mangan viel Zink in die Schlacke geht. Bei der Behandlung manganhaltiger Erze erscheint auch die in die Schlacke gehende Kalkmenge von grösster Bedeutung. Während diese Kalkmenge meist nur als vom Verhältniss des Eisens und der Kieselsäure abhängig erachtet wird, ist dieselbe in Wirklichkeit auch vom Mangangehalt abhängig. Enthält die Schlacke 2,5 bis 4 Proc. Mangan, so ist es nicht räthlich, eine Schlacke von mehr als 15 bis 20 Proc. CaO zu erzeugen. Bei der Behandlung stark kieselsäurehaltiger Schlacken oder wenn viel Thonerde zugegen, ist diese Regel der Beschränkung unterworfen. Wenn das Mangan sich vermehrt, sollte der Kalk vermindert werden und umgekehrt. Die Analyse einer andern zu Harshaw erblasenen manganhaltigen Schlacke ergab z. B. 33,00 SiO_2 ; 14,22 FeO ; 4,20 Al_2O_3 ; 25,78 MnO ; 13,10 CaO ; 1,00 MgO ; in Summe 91,30. Die anderen Bestandtheile wie S, PbO, Alkalien u. s. w. wurden nicht quantitativ bestimmt. Die Schlacke ergab bei der trocknen Probe 0,00155 Proc. Silber und 1 Proc. Blei. Es ist nun zu beachten, dass, während die zuerst angegebene Analyse 7,5 Proc. CaO hatte, letztere 13,10 Proc. zeigt; dahingegen ist auch der Mangangehalt ein bemerkenswerth anderer. Demnach ist kein Grund vorhanden, bei der Verschlackung der Kieselsäure reinen Limonit dem reinen Pyrolusit vorzuziehen.

Gewiss ist Eisen vielseitiger und in vielen Fällen besser anwendbar: auch kann die Gegenwart gewisser Elemente, wie Zink, Arsen, Antimon und Schwefel unter diesen besonderen Umständen eine besondere Rolle spielen. Was bei Verwendung schwefelhaltiger Erze aus dem Schwefel wird, ist noch nicht bekannt. — Wie der Mangangehalt in der Beschickung zunimmt, so vermindert sich der Stein und bei grossem Mangangehalt entsteht wenig oder gar kein Stein, sondern nur ein verhältnissmässig geringer Betrag an arsenhaltiger Speise.

Zum Schluss folgt die angewandte Manganbestimmung: Je nach dem Mangangehalt wird 0,5 bis 1 Grm. der fein gepulverten Substanz (Erz oder Schlacke) in einer Schale mit conc. Salzsäure unter Zufügung von wenig Salpetersäure behandelt und bis zum Kochen erhitzt; sodann werden nach Zusatz von Schwefelsäure HCl und HNO_3 vertrieben und das Erhitzen bis zum Erscheinen weisser Schwefelsäuredämpfe gesteigert. Die abgekühlte Masse wird auf 150 Kubikcentim. verdünnt und gekocht. Sodann wird ZnO in grossem Ueberschuss hinzugefügt und der entstehende Niederschlag von $\text{SiO}_2 + \text{ZnO} + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$ u. s. w. abfiltrirt. Nun wird auf 0,5 Liter verdünnt und passende Mengen z. B. 100 Kubikcentim. entnommen und in eine Schale gebracht, zum Kochen erhitzt und mit einer titrirten Lösung von KMnO_4 titirt und zwar bei einer Temperatur dicht unter dem Siedepunkt und unter lebhaftem Umrühren bis zum Erscheinen einer schwachrothen Färbung. Berechnet man den dem verbrauchten Gehalt an KMnO_4 entsprechenden Procentsatz an Eisen und multiplicirt mit 0,2946, so erhält man den Mangangehalt (S. 17).

Nach J. H. L. Vogt¹⁾ hat man in den Schlacken bislang nachstehende Mineralien gefunden: Augit, Enstatit, Wollastonit, Rhodonit, Pyroxen, Glimmer, Olivin, hexagonales Kalksilicat, Melilith, Gehlenit, Spinell, Fayalit, Magnetit. Nicht gefunden sind in Schlacken Amphibol- und Feldspathmineralien, freie Säuren (SiO_2 als Quarz oder Tridymit, TiO_2 als Rutil oder Anatas), freie Sesquioxyde (Al_2O_3 als Korund, Fe_2O_3 als Eisenglanz). Schwefel in den Schlacken erscheint stets als Bestandtheil regulär krystallisirender Monosulfurete (CaS , MnS , FeS). Die von Vogt²⁾ beschriebenen Globuliten, Longuliten, Margariten und Krystalliten in der Siegburger Schlacke bestehen aus MnS oder $(\text{Mn,Ca})\text{S}$ und zeigen das Vorkommen der Monosulfurete in den Schlacken. In den stark kieselsäurereichen Emailsclacken erscheint ein nur in kleinen Globuliten und Krystalliten auftretendes Mineral, vielleicht $(\text{RO})_2(\text{SiO}_2)_3$. — In Bisilicatesclacken krystallisirt Enstatit aus, wenn die Schmelze mehr MgO im Verhältniss zu CaO als 2,44 MgO :1 CaO enthält, Augit, wenn mehr CaO vorhanden ist, als 1,40:1 CaO , Wollastonit, wenn der Gehalt an CaO über die Grenze 0,30 MgO :1 CaO wächst, Rhodonit, wenn mehr MnO im Verhältniss zu RO (CaO , MgO , FeO) vorhanden ist als MnO :0,9 RO , dagegen Augit bei einem kleineren Gehalt an MnO als nach dem Verhältnisse 1 MnO :7 RO ; bei einem mittleren Gehalt an MnO , nämlich 1 MnO :1,82 RO , können sich Rhodonit und Augit gleichzeitig bilden. In Singulosilicatmassen bildet sich stets Olivin, wenn mehr RO (MgO , MnO , FeO) im Verhältniss zu CaO (Na_2O , K_2O) wie 1 RO :1,10 bis 1,20 CaO vorhanden ist; dagegen Melilith oder eins der übrigen tetragonalen Mineralien bei einem grösseren Gehalt an CaO als nach dem Verhältniss 1 RO :1,25 bis 1,35 CaO . Die Pyroxenmineralien mit dem hexagonalen Kalksilicat scheiden sich nur in Schmelzmassen aus, welche mehr SiO_2 enthalten, als nach dem Sauerstoffverhältniss 1:1,50 bis 1,60, dagegen Olivin in Schmelzmassen mit weniger Gehalt an SiO_2 . In die Pyroxenmineralien geht die Al_2O_3 als $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3$ ein. Spinell, RO , Al_2O_3 , tritt nur in sehr stark basischen und gleichzeitig an Al_2O_3 und MgO reichen Schlacken aus.

Die Berechnung der Sauerstoffverhältnisse geschieht in der Weise, dass in Schmelzmassen mit nicht zu wenig SiO_2 (über 36 bis 40 Proc., wenn die Menge MgO und Al_2O_3 nicht übermässig gross wird) der ganze Sauerstoffgehalt der Al_2O_3 mit demjenigen der RO -Basen zusammenaddirt wird; nur in mehr basischen wird zuweilen ein Theil der Al_2O_3 (zwischen sehr wenig und der Hälfte) zur Bildung der Verbindung RO , Al_2O_3 weggerechnet²⁾.

Bleischlacke von der Ludwigshütte bei Peggau in Steiermark enthielt nach F. Lipp³⁾:

1) Studier over Slagger. Stockholm 1884.

2) Vgl. Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 342.

3) Berg- u. hüttenm. Jahrb. 1885 S. 193.

Kieselsäure	29,85
Thonerde	10,73
Eisenoxydul	29,36
Bleioxyd	4,27
Zinkoxyd	10,85
Kupfer	Spuren
Antimon	Spuren
Mangan	Spuren
Kalk	8,33
Baryt	Spuren
Magnesia	1,52
Natron mit Spuren Kali . . .	0,60
Phosphorsäure	0,18
Schwefelcalcium	4,14
	99,83

Die Zusammensetzung des raffinirten Harzbleies untersuchte W. H a m p e ¹⁾. Folgende Tabelle zeigt die Betriebsverhältnisse der Clausthaler- und Lautenthaler Hütte. Auf 100 Th. Erz sind jährlich an Niederschlagsmaterial verbraucht:

Clausthaler Hütte							Lautenthaler Hütte	
Jahr	Unterharzer Kupfer-schlacken	Ocker'sche Extractions-rückstände	Kies-abbrände	Walzensinter	Kalk	Eisen-schlacken	Unterharzer Kupfer-schlacken	Ocker'sche Extractions-rückstände
1871	64,07	—	—	—	—	—	75,32	—
1872	62,83	—	—	—	—	—	93,01	—
1873	60,17	0,37	—	—	0,02	—	97,05	—
1874	35,55	5,94	—	—	0,57	—	68,98	7,32
1875	30,66	11,23	—	—	0,28	—	30,72	21,46
1876	12,68	20,99	—	—	0,11	—	4,50	32,83
1877/78	3,01	26,50	—	—	0,25	—	—	29,26
1878/79	2,08	25,66	6,16	—	2,94	—	—	30,69
1879/80	—	8,68	8,09	1,57	2,01	18,07	—	22,77
1880/81	—	5,19	1,56	1,76	2,91	23,78	—	25,96
1881/82	0,44	3,98	—	1,63	4,63	29,82	—	30,67
1882/83	2,33	5,63	—	2,71	5,54	31,74	—	22,00
1883/84	0,96	5,98	—	—	6,37	29,01	—	22,48

Das auf beiden erblasene Werkblei wird auf letzterer Hütte gemeinschaftlich auf Raffinatblei verarbeitet und enthält dann in 100 Th. folgende Mengen fremder Metalle:

1) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1884 S. 531.

Jahr	Wismuth	Antimon	Kupfer	Silber	Cadmium	Eisen	Nickel	Zink
1871	0,001742	0,004701	0,001058	0,000500	—	0,002684	—	0,00060
1872	0,006431	0,004138	0,001130	0,000705	0,000300	0,001514	Spur	0,00034
1873	0,00883	0,00415	0,001190	0,000830	Spur	0,001770	Spur	0,00042
1874	0,007419	0,008444	0,001497	0,000500	Spur	0,001540	0,000251	0,00038
1875	0,011830	0,003370	0,001860	0,000600	—	0,001590	0,001310	0,00137
1876	0,014220	0,00440	0,00092	0,000500	Spur	0,00645	0,00018	0,00036
1877/78	0,011330	0,00512	0,00063	0,00057	0,00010	0,00173	Spur	0,00148
1878/79	0,00759	0,00375	0,00057	0,00052	0,00028	0,00175	0,00014	0,00069
1879/80	0,00483	0,00597	0,00060	0,00050	Spur	0,00138	0,00005	0,00038
1880/81	0,00409	0,00359	0,00057	0,00092	0,00019	0,00089	Spur	0,00029
1881/82	0,00490	0,00412	0,00049	0,00052	0,00042	0,00083	Spur	0,00026
1882/83	0,00498	0,00376	0,00063	0,00053	0,00087	0,00094	0,00004	0,00026
1883/84	0,00449	0,00414	0,00071	0,00053	0,00038	0,00085	Spur	0,00047

Von Wismuth enthalten die Oberharzer Erze nur so geringe Beimengungen, dass eine direkte Nachweisung nicht möglich ist, sondern seine Gegenwart nur indirekt erschlossen wurde aus dem Vorkommen desselben in der beim Feinbrennen Harzer Blicksilbers gefallen Testasche. Der analytische Nachweis von Wismuth im Werkblei gelang 1870; H a m p e fand in allen, bis Schluss 1866 erzeugten Oberharzer Werkbleien stets nur etwa 0,001 Proc. Wismuth. Bis dahin nämlich waren nur Eisengranalien als Niederschlagsmaterial in Anwendung gekommen. Mit Beginn des J. 1867 wurden statt dessen Unterharzer Kupferschlacken benutzt, ein Material, das nicht völlig frei von Wismuth war. Dieses Wismuth ging zum Theil in das Werkblei und aus diesem in das Handelsblei, da es weder bei der Entsilberung durch den Pattinson-Process entfernt wurde, noch bei der seit 1868 eingeführten Parkes'schen Zinkentsilberung in ein Zwischenprodukt gelangte. Der Wismuthgehalt des Bleies stieg bis 0,0088 Proc. i. J. 1873. Noch weiter nahm er zu, als von da ab die Unterharzer Kupferschlacken allmählich durch O c k e r'sche Extractionsrückstände ersetzt wurden. In diesen liess sich ein Gehalt von 0,0222 Proc. Wismuth nachweisen, sie waren also noch reicher daran als jene Schlacken. Von 1879/80 an ist der Zuschlag an Extractionsrückständen und Unterharzer Kupferschlacken auf Claustahler Hütte nur noch ein geringfügiger; der überwiegenden Hauptmasse nach sind sie ersetzt durch wismuthfreie Eisenschlacken.

Versuche von C. B a c h ¹⁾ über die Druckfestigkeit (Kilogramm auf 1 Quadratcentim.) des Bleies ergaben, dass gewöhnliches Gussblei (spec. Gew. 11,33) in Würfelform von etwa 8 Centim. Seitenlänge Belastungen bis 50 dauernd verträgt, während es, mit 72 belastet, fortgesetzt, wenn auch sehr langsam, ausweicht, d. h. nach allen Seiten „abfließt“. Gussblei in Form von Scheiben von 16 Centim. Durchmesser,

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885 S. 629.

1,52 Milligrm. Stärke und 11,38 spec. Gew. verträgt eine Belastung von 100 dauernd; bei 150 weicht es sehr langsam aus. Ob es unter dieser Beanspruchung nach einer Reihe von Tagen vielleicht zum Stehen kommt, was zu vermuthen ist, wurde nicht untersucht. Scheiben aus Weichwalzblei verhalten sich nicht wesentlich verschieden von den Scheiben aus Gussblei. Dagegen verträgt Hartblei (von 11,11 spec. Gew.) in Form von Würfeln mit etwa 8 Centim. Seitenlänge eine Belastung von 250 dauernd und weicht erst bei 300 fortgesetzt aus. In der Literatur (z. B. bei Reuleaux, bei Unwin-Fritz) wird die Druckfestigkeit des Bleies mehrfach zu 500 Kilogrm. und Quadratcentim. angegeben; diese Zahl ist nach obigen Versuchen jedenfalls viel zu gross.

Die Einwirkung von Salzsäure auf Blei ist nach S. P. Sharples¹⁾ ziemlich bedeutend. Verbleite Kessel wurden durch heisse Salzsäure rasch zerstört.

Die Beseitigung des Hüttenrauches soll nach A. O. Walker in Chester (D. R. P. Nr. 32861) durch Elektricität erreicht werden. Zu diesem Zwecke bringt er in dem Rauchkanale oder der Staubkammer zwei Stangen in Form eines Kreuzes an, welche mit Spitzen versehen sind. Dieser Leiter wird sehr sorgfältig isolirt, was in vortheilhafter Weise dadurch geschehen kann, dass man ihn am Ende einer wagerechten Metallstange befestigt, welche durch die Wand des Rauchrohres hindurchgeht. Man kann ein Thonrohr in die Wand des Rauchrohres einschieben und die Stange durch das Rohr hindurchführen, jedoch so, dass sie mit demselben nicht in Berührung steht. Ausserhalb des Rauchrohres kann die Stange auf Glasfüssen weiter geführt werden, welche in Glasgefässe eintreten, ohne jedoch deren Hals zu berühren. Die Glasgefässe enthalten eine geringe Menge concentrirter Schwefelsäure. Diese Stange ist mit einem Pole einer Reibungs- oder Influenz-Elektrisirmaschine verbunden, welche hochgespannte Elektricität liefert; der andere Pol der Maschine ist mit der Aussenseite des Rauchrohres oder mit der Erde verbunden. Doch kann man statt dieser Maschine auch andere bekannte Quellen hochgespannter Elektricität benutzen. Das Ganze ist so angeordnet, dass eine beständige Entladung der Elektricität an den Spitzen, welche sich an der Oberfläche des Leiters befinden, in die Luft stattfindet.

Nach W. M. Hutchings²⁾ zeigte O. J. Lodge in Liverpool in einem Vortrage, dass Staub und Rauch sehr rasch niedergeschlagen werden, wenn man elektrische Funken hindurchschlagen lässt. Dadurch wurde Walker veranlasst, auf seiner Bleihütte zu Bagillt in Flintshire entsprechende Versuche auszuführen. Liess man die Funken einer Influenzmaschine durch einen mit Bleirauch gefüllten Kanal schlagen, so setzte sich der Rauch sehr rasch ab. Liess man den Rauch mit voller Geschwindigkeit einen kleinen Kanal durchströmen und an die

1) Chemic. News 50 S. 126.

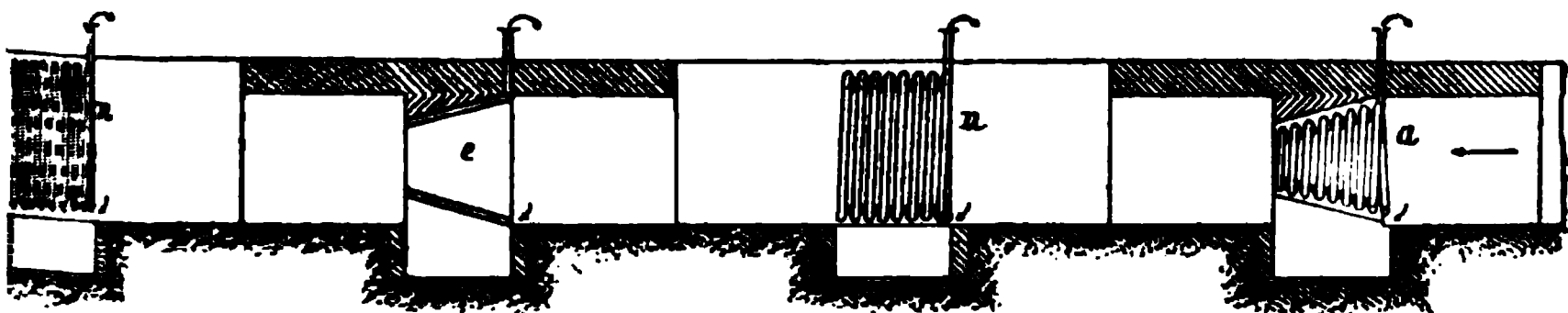
2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 253.

Luft austreten, so sah man beim Ausgange die Wirkung der Elektrizität ebenso auffallend, indem der austretende Flugstaub flockig wurde und bei ruhiger Luft sich schnell zu Boden senkte. Unterbrach man plötzlich den Rauchstrom, so sah man, wie der Rauch, welcher an den Metallspitzen vorbeigeströmt war, sich in weiterer Entfernung von denselben rasch absetzte, indem er fast ganz aus Flocken bestand. Es kommt nur darauf an, dass die Isolation bis mitten im Kanale gut ist und dass man eine genügende Anzahl von Metallspitzen thunlichst gleichmässig über den Kanaldurchschnitt verbreitet. Die Spitzen sowie die dieselben tragenden Metallstangen besetzen sich stark mit Flugstaub. Dies scheint aber gar keine nachtheilige Wirkung zu haben oder höchstens erst nach längerer Zeit; sollte sich die Nothwendigkeit zeigen, so kann sehr leicht die Einrichtung so getroffen werden, dass der in dem Kanale hängende Theil des Apparates in wenigen Minuten herausgehoben und abgebürstet werden kann. — Es werden jetzt zwei grössere Elektrisirmaschinen eigens ausgeführt, welche mittels einer kleinen Dampfmaschine von 1 Pferdekraft getrieben werden sollen. Diese Maschinen sind stärkere Inductionsmaschinen nach Wimshurst's System und haben Glascheiben von 1,52 Meter Durchmesser. Diese Maschine ist von dem Feuchtigkeitszustande der Luft fast ganz unabhängig. Der Rauch im Hauptkanale soll hinter einander und nach Zwischenräumen von einigen Meter zwei oder auch drei Reihen von Metallspitzen treffen, so dass die starke Einwirkung von der ersten Reihe noch von den folgenden unterstützt und fortgesetzt werden soll, worauf der stark flockige Flugstaub sich im Kanale recht bald absetzen wird.

E. H. Cook in Bristol (Engl. P. 1884 Nr. 7731) will zum Niederschlagen des Hüttenrauches in die Abzugskanäle Schwefelwasserstoff einleiten, oder in dieselben mit Sodarückständen getränkte Tücher aufhängen, oder aber den Rauch über feuchte Sodarückstände leiten, aus denen durch Einwirkung der Kohlensäure Schwefelwasserstoff entwickelt wird. (Der Nachbarschaft wird damit wenig gedient sein.)

Zum Auffangen des Flugstaubes bringen E. Schlösser und A. Ernst in Hannover an die Abzugskanäle Kühlvorrichtungen an. Wie Fig. 32 zeigt, besteht der Apparat aus einem Systeme abgestumpfter

Fig. 32.



Hohlkegel *e* innerhalb des Rauchkanales, in deren Doppelwandung abgekühlte Chlormagnesiumlauge fliesst. Unterbrochen wird der Apparat

durch Condensationskammern, welche am zweckmässigsten aus 3 bis 4 Millim. starkem Eisenblech hergestellt und mit I-Eisen versteift sind. Innerhalb einer jeden Kammer ist eine ebenfalls von kalten Flüssigkeiten durchflossene Rohrleitung *n* angebracht. Statt der doppelwandigen Hohlkegel werden auch mehrfach in einander gewundene Spiralrohre *a* in dem kegelförmig hergestellten Raume in Anwendung gebracht; dieselben bieten gegenüber den Hohlkegeln den Vorthail, dass nicht, wie bei diesen, durch das Ablagern des Flugstaubes der untere Theil der Fläche in seiner abkühlenden Wirkung verloren geht. Unterhalb der Hohlkegel und Rohrleitungen sind vertiefte Räume angelegt, in welche sich der Flugstaub unbehindert lagern und, sobald diese gefüllt, leicht entfernt werden kann. — Die erwärmte Salzlösung der Kältemischung gelangt in eine Abdampfpfanne, um nach erfolgter Concentration und Abkühlung die wiedergewonnenen Krystalle von Neuem verwerthen zu können. Erhitzt wird die Pfanne durch eine kleine Feuerungsanlage, welche sich vor der Esse befindet und unter Umständen dazu dient, den nicht genügenden Zug, welcher durch die Abkühlung der Gase eine Beschränkung erleidet, wieder beleben zu können. — Statt der Kältemischung ist die Abkühlung der Rohre und Hohlkegel auf einfachere und billigere Weise durch kaltes Wasser zu erreichen, insofern solches in ausreichender Menge zur Verfügung steht. In diesem Falle muss der Durchmesser der Röhren etwas grösser sein als bei einer Kältemischung und für die Aufstellung mehrerer Kühlapparate hinter einander gesorgt werden. — Diese Vorrichtung soll auch dazu dienen, den Russ von Feuerungsanlagen niederzuschlagen.

Silber.

Hornsilber aus der Umgebung von Silberton, Neu-Südwaless, wird in wachsender Ausdehnung gewonnen und theilweise in Freiberg, Sachsen, verhüttet ¹⁾.

Kosmann ²⁾ bespricht einen Vortrag von C. A. Stetefeldt auf der 39. Versammlung des American Institute of Mining Engineers zu Chicago über Russel's Verfahren zur Auslaugung von Silbererzen (J. 1884. 181). Zum Ausziehen der Silberverbindungen mit Natriumhyposulfitlösung ist eine Temperatur von 25 bis 50° vortheilhaft. Silber gibt mit den Hyposulfiten von Natrium, Kalium und Calcium zwei Reihen von Doppelsalzen, eine entsprechend der Formel $2\text{RS}_2\text{O}_3 + \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, die andere $= \text{RS}_2\text{O}_3 + \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Von diesen beiden Salzen ist das erste leicht löslich in Wasser, das andere bei weitem weniger. — Zur Prüfung der Löslichkeit von metallischem Silber wurden 0,5 Grm. Cementsilber bei 15° während 48 Stunden mit je 1000 Kubikcentim. verschiedener Lösungen, enthaltend

1) Iron 25 S. 255.

2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 13.

10, 25, 50, 100, 150, 200 und 250 Grm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ behandelt; es ergab sich, dass je 1 Proc. Lösung so viel Silber löste als die 25procentige Lösung, nämlich 0,03 Grm. Dies zeigt, dass die lösende Kraft der Lösung durch Concentration nicht verstärkt wird, eine Eigenthümlichkeit, welcher man noch häufig in den folgenden Versuchen begegnen wird. Als dieser Versuch bei einer Temperatur von 50° wiederholt wurde, zeigte sich die Löslichkeit des Silbers wesentlich vermehrt; die 20-, 15- und 5procentigen Lösungen lösten je 0,1 Grm. Silber, die anderen etwas weniger. — Es wurden dann 0,05 Grm. Blattgold während 48 Stunden mit 1000 Kubikcentim. von Lösungen verschiedener Concentration wie oben behandelt. In jeder Stufe wurden ungefähr 0,002 Grm. Gold gelöst mit geringen Abweichungen. Gleiche Resultate wurden mit Fällgold erhalten. — Kein Silber wurde gelöst, als 2 Grm. Ag_2S der Einwirkung von Hyposulfitlösungen verschiedener Concentration in 24 Stunden ausgesetzt wurden. — Goldsulfid wird durch eine Lösung von Natriumhyposulfit zersetzt; zur energischen Einwirkung ist die Erhitzung auf 50° erforderlich. Bei der Behandlung von 2 Grm. Au_2S_3 während 24 Stunden in der Kälte wurden 0,066 Grm. gelöst, während bei 65° 0,117 Grm. Gold in 2 Stunden in Lösung gingen; ein Schwefelalkali fällt Au_2S_3 aus dieser Lösung. — 1 Grm. Silberarseniat, Ag_3AsO_4 wurde mit 500 Kubikcentim. einer 5procentigen Natriumhyposulfitlösung ohne Erhitzen behandelt und zeigte sich nach 20 Stunden nur ein Rückstand von 0,003 Grm. ungelöst. — Von 1 Grm. Silberantimoniat, AgSbO_3 , gingen 44 Proc. oder 0,16 Grm. Silber in Lösung und es verblieb ein Rückstand von 0,177 Grm. ungelöst, dessen Zusammensetzung nicht weiter bestimmt wurde. — Kupferchlorür, Cu_2Cl_2 , wird durch Natriumhyposulfit unter Bildung eines Doppelsalzes gelöst. — Bleisulfat bildet ein Natriumhyposulfit-Doppelsalz von der Formel $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbSO}_4$. Die Löslichkeit von Bleisulfat ist insofern charakteristisch, als sie vornehmlich eine Funktion der Concentration der Hyposulfitlösung ist. Löst man dieselbe Menge Natriumhyposulfit in wechselnden Mengen Wassers, so steigt die Löslichkeit des Bleisulfates mit dem Concentrationsgrade der Lösung; die nachfolgenden Ziffern aus Russel's Experimenten erläutern dies:

Concentration der Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Gehalt von PbSO_4 gelöst auf 1 Th. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
5 Proc.	0,080
6,6 „	0,102
10 „	0,131
20 „	0,194
25 „	0,226

Diese Eigenthümlichkeit ist günstig für das Verfahren in grossem Maassstabe, wo Hyposulfitlösungen von niederer Concentration angewendet werden und die Menge des in Lösung geführten Bleisulfates so auf ein Minimum gebracht wird. Mit der Temperatur der Lösung steigt die Löslichkeit des Bleisulfates wesentlich; 20 Grm. PbSO_4 in 1000 Kubik-

centim. einer 5procentigen Lösung von Natriumhyposulfit eine Stunde lang digerirt, gaben 0,048 Thle. PbSO_4 für 1 Th. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bei 21° , während der Löslichkeitscoëfficient bei 49° 0,095 war. — Die Löslichkeit des Kalksulfats ist in verdünnteren Lösungen verhältnissmässig stärker als in concentrirteren. Auch nimmt die Löslichkeit von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Erhöhung der Temperatur der Hyposulfitlösung ab. Die nachfolgenden Ziffern wurden aus Versuchen bei 18° erhalten.

Concentration der Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Gehalt an CaSO_4 gelöst auf 1 Th. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
5 Proc.	0,157
6,6 „	0,143
10 „	0,119
20 „	0,117

Die Löslichkeit von Gyps ist in Calciumhyposulfit etwas geringer als in dem Natriumsalz. — Beim Lösen von Chlorsilber in Natriumhyposulfit werden die beiden erwähnten Doppelsalze gebildet. Die lösende Kraft von Natriumhyposulfit auf Chlorsilber kann bestimmt werden: durch Digeriren von frisch gefälltem AgCl mit der Lösung, oder indem man AgNO_3 zu einer Hyposulfitlösung gibt, welche NaCl enthält. Im letzteren Falle wird AgCl in statu nascendi gelöst und wird die Lösung, sobald Sättigung eintritt, trübe. Das zweite Verfahren, mit einer titrirten Silberlösung aus graduirter Bürette ausgeführt, gibt hinlänglich genaue Resultate für praktische Zwecke, um die Stärke einer Hyposulfitlösung zu bestimmen; die genaue Beendigung der Reaction ist jedoch nicht klar ersichtlich. Bei Anwendung von Lösungen mit über 10 Proc. des Hyposulfits ballt sich das AgCl in Klumpen, weil es an Wasser fehlt, um das Doppelsalz aufzulösen; für Lösungen niederer Concentration ist die lösende Kraft gänzlich eine Funktion des Stärkegrades und wächst mit dem Gehalte an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Temperatur ist nicht von wesentlichem Einfluss. — Nach Russel's Bestimmungen gibt das erste Verfahren einen Durchschnitts-Coëfficienten von 0,301 Silber oder 0,400 AgCl auf 1 Th. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Bei der zweiten Methode ist der Coëfficient 0,365 Silber oder 0,485 AgCl auf 1 Th. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die Löslichkeit von AgCl wird erheblich beeinflusst, je nachdem in der Lösung lösliche Salze zugegen oder die Lösung mit Salzen gesättigt ist, welche nicht gerade in Wasser, jedoch in Natriumhyposulfit löslich sind; von den verschiedenen Verbindungen kommen für das Auslaugungsverfahren die Sulfate von Blei, Calcium und Natrium, die kaustischen Alkalien und alkalischen Erden vornehmlich in Betracht. — Dass die Löslichkeit von AgCl in einer Hyposulfitlösung, welche Bleisulfat enthält, zurückgeht, darf natürlich erscheinen, da ein Theil des Natriumhyposulfits für die Bildung des Bleisalzes verbraucht wird. Nimmt man für letzteres die Formel $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{PbS}_2\text{O}_3$ an und berechnet den zu seiner Bildung erforderlichen Gehalt von Natriumhyposulfit, so findet man, dass die lösende Kraft der Lösung auf Chlorsilber wider Erwarten

weniger abgenommen, den Russel'schen Werth von 0,4 für die Löslichkeit des AgCl als Basis genommen. Aus Russel's Versuchen stammen die folgenden Ziffern:

Die Lösung enthält auf 1 Th. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ gelöst an PbSO_4	Abnahme der lösenden Kraft auf AgCl	Berechnete Abnahme für die Bildung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, PbS_2O_3
0,045 Th.	8,6 Proc.	11,0 Proc.
0,054 „	11,2 „	13,2 „
0,059 „	12,6 „	14,4 „
0,086 „	15,4 „	21,0 „
0,107 „	23,8 „	26,2 „

Eine mit Gyps gesättigte Lösung von Natriumhyposulfit ergibt keine merkliche Abnahme in ihrer lösenden Einwirkung auf AgCl; es bildet sich ein Doppelsalz von Natrium- und Calciumhyposulfit, und Natriumsulfat. Dieselben Erscheinungen liefert die Sättigung von Calciumhyposulfit mit Gyps. — Natriumsulfat drückt die lösende Kraft des Natriumhyposulfits für AgCl herab; in Lösungen mit 1,5 Proc. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Hinzufügen von 2 Proc. Natriumsulfat die lösende Kraft um 6 Proc. vermindert, und um 8 Proc. nach Hinzufügen von 5 Proc. Sulfat. Dagegen steigert sich die Lösekraft von Kaliumhyposulfit auf Zusatz von Natriumsulfat. Zweifellos gründet sich dieser Vorgang auf die Bildung von Kaliumsulfat und Natriumhyposulfit, welches für AgCl ein besseres Lösungsmittel ist als das Kalisalz. — Versuche ergaben ferner, dass eine sehr geringe Menge von Aetzkali oder Aetzkalk in einer Hyposulfitlösung einen geradezu zerstörenden Einfluss auf die Löslichkeit von Silberchlorid oder anderen Silbersalzen hervorbringt; das gleiche ist nicht der Fall mit den Alkalicarbonaten. Die Gegenwart von 0,1 Proc. Aetznatron reicht hin, um die Ergebnisse beim Verfahren im Grossen von 6 auf 17 Proc. herabzudrücken, unter Anwendung von Extrasolution, und um mehr als 30 Proc. bei der gewöhnlichen Lösung. Dieselbe Wirkung hat Aetzkalk. Auf Zufügen von 0,5 Proc. Aetzkalk zu einer Natriumhyposulfitlösung wurde das Ausbringen von extrahirtem Silber aus Ontario-Erz von 11 Proc. auf 24 Proc. herabgedrückt. Eine Probe gerösteten Ontario-Erzes, welches bei Probenahme bei der Auslaugung mit gewöhnlicher Lösung 86,5 Proc., mit Extrasolution 93 Proc. seines Silbergehaltes lieferte, wurde erst mit Wasser ausgesüsst und dann während 36 Stunden mit Natriumhyposulfitlösungen von 2,5 Proc. Concentration behandelt, denen Aetznatron in verschiedener Höhe zugesetzt wurde.

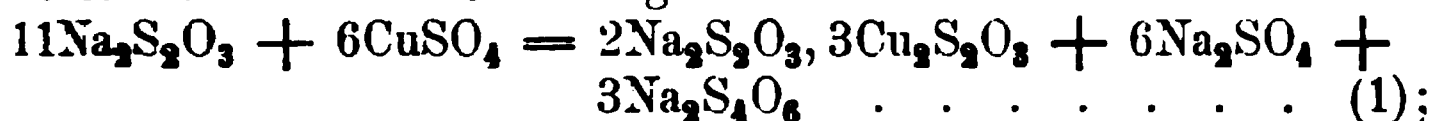
Procente von zugesetztem Aetznatron	Procente extrahirten Silbers
0,2	6,5
0,5	3,7
1,0	4,8
5,0	5,9

Es sei hier bemerkt, dass, wenn die Haupteinwirkung geschehen, ein vermehrter Zusatz von Aetznatron sogar wohlthätig wirkt. Eine

Natriumhyposulfitlösung von 2,5 Proc. Concentration, mit Aetzkalk gesättigt, zog aus demselben Erz 60 Proc. des Silbergehaltes aus. Sofern die Auslaugeproben ohne ein erstes Aussüssen mit Wasser angestellt werden, so wird die Einwirkung der Aetzverbindungen wesentlich abgemindert durch ihre Reaction auf die Sulfate und Chloride von Kupfer, Zink und Mangan. — Diese ätzenden Verbindungen werden in die Lauge-lösung durch die als Fällmittel für Silber verwendeten Schwefelalkalien eingeführt, da die letzteren nicht ganz frei von kaustischen Basen dargestellt werden können. Wird Blei mittels Soda gefällt oder als Hydroxyd mittels Aetzkalk, so ist dies eine andere Quelle für die Einführung kaustischer Verbindungen, namentlich, wenn die Soda Aetznatron enthält oder wenn man einen Ueberschuss von Kalk angewendet hat. Aetzkalk zersetzt gleichfalls Natriumsulfat unter Bildung von Gyps und Aetznatron.

Russel hat ferner gefunden, dass PbCO_3 unlöslich in einer Natriumhyposulfitlösung ist, während die Carbonate von Silber und Kupfer löslich sind, welche letztere Thatsache bekannt war. Fügt man daher Na_2CO_3 zu einer Hyposulfitlösung, welche Blei, Silber und Kupfer enthält, so wird allein PbCO_3 gefällt; diese Fällung ist so vollständig, dass in einer Lösung von reinem PbSO_4 , welches auf die angegebene Weise behandelt, H_2S keine Reaction im Filtrat gibt. Auf diese Reaction gründet sich die Trennung des Bleies von Silber und Kupfer in Russel's Auslaugeprocess. Beim Verfahren im Grossen kann ökonomischer Weise die Handels-soda angewendet werden. Enthält letztere Na_2S , wodurch neben dem PbCO_3 auch Ag_2S gefällt wird, so löst man nach Russel, um die Soda zu reinigen, dieselbe in Wasser auf, welches 1,5 Proc. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ enthält und setzt Kupfervitriol hinzu; dadurch wird Schwefelkupfer ausgefällt und die so gereinigte Soda gibt einen Bleicarbonatniederschlag, welcher nicht eine Spur von Silber enthält. Enthält die Soda aber Aetznatron, so wird die Lösung derselben mit etwas Schwefel gekocht, wodurch Polysulfid und Hypo-sulfit gebildet wird, und dann Kupfervitriol wie oben angewendet. Die Carbonate von Eisen, Mangan und Zink, ebenso von Calcium, theilen mit dem Blei die Eigenschaft der Unlöslichkeit in Hyposulfitlösung. Im Uebrigen werden Chloride und Sulfate von Eisen, Mangan und Zink durch das Waschwasser entfernt und können daher mit dem PbCO_3 nicht gefällt werden. Die Mischung des Hyposulfits der Alkalien mit Kupferoxydsalzen liefert Hyposulfitdoppelsalze von Alkali und Kupferoxydul; in nicht zu verdünnten Lösungen scheiden sich dieselben als gelbe Niederschläge aus. Letztere werden unter gewissen Umständen schwarz infolge der Bildung von Schwefelkupfer; bei Behandlung mit heissem Wasser wird das Cuprohyposulfit vollständig in Sulfid zerlegt. Verdünnte Säuren zersetzen die Doppelsalze sehr schnell in der Hitze. Einige dieser Salze sind sehr wenig in Wasser löslich, lösen sich aber schnell in wässriger Hyposulfitlösung; letztere Lösungen sind beständige, selbst wenn sie auf 85° erhitzt werden. — Das Kaliumsalz hat

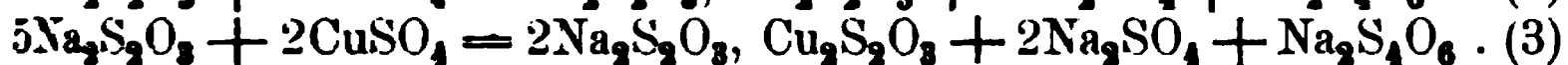
nach R a m m e l s b e r g ¹⁾ die Formel $K_2S_2O_3, Cu_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$; L e n z ²⁾ erhielt ein Natriumdoppelsalz von der Formel $2Na_2S_2O_3, 3Cu_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Werden Natriumhyposulfit und Kupfersulfat gemischt, so vollziehen sich die Reactionen nach der Gleichung



ähnlich wie die Umsetzung mit Jod, was die Bildung von Natrium-tetrathionat anbelangt, nämlich: $2Na_2S_2O_3 + 2J = 2NaJ + Na_2S_4O_6$. — Die Lösungen von Cuprohyposulfitdoppelsalzen sind eigenartig in Bezug auf die zersetzende Wirkung, welche sie auf Silberverbindungen und Silbermineralien ausüben; von diesen wurde diejenige auf Schwefelsilber besonders untersucht. Auf frischgefälltes Ag_2S ist die Reaction eine augenblickliche; in allen Fällen bildet sich ein Silberhyposulfitdoppelsalz, welches in Lösung geht und anstatt des Schwefelsilbers wird Kupfersulfid gefällt. — Die Bildung von $2Na_2S_2O_3, 3Cu_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ wurde schon erwähnt; nach Russel's Verfahren gibt es noch zwei andere Salze, nämlich



deren Bildung durch die Gleichung ausgedrückt wird:



Da das Atomgewicht von $CuSO_4 \cdot 5H_2O = 249,5$ und dasjenige von $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O = 248$ ist, so ist ersichtlich, dass, um der Gleichung (2) zu genügen, 2 Th. von Natriumhyposulfit auf 1 Th. Kupfersulfat erfordert werden und dass die Bedingungen der Formel (1) durch einen leichten Ueberschuss von Kupfersulfat erfüllt werden, während für die Gleichung (3) durch einen etwas grösseren Ueberschuss von Natriumhyposulfit als Gleichung (2) verlangt. Hieraus geht hervor, dass ein vermehrter Zusatz von Kupfersulfat vorzugsweise, oder allein, das $\frac{2}{3}$ Salz von L e n z hervorbringt. — Je concentrirter die Lösungen der Reagentien zusammengebracht werden, desto schneller und vollständiger scheidet sich das Cuprohyposulfitdoppelsalz ab; dies beweist, dass letzteres in concentrirten Natriumsulfatlösungen unlöslich ist; erst wenn die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen ist, kann der Niederschlag, besonders in warmem Wasser, leicht gelöst werden, noch leichter aber in verdünnter Natriumhyposulfitlösung. Mischt man nach Gleichung (1) 9 Th. Natriumhyposulfit mit 5 Th. Kupfersulfat, so ist die überstehende Flüssigkeit fast frei von Kupfer und Natriumhyposulfit; der gelbe Niederschlag enthält 33,7 Proc. Kupfer, übereinstimmend mit der Formel des Salzes von L e n z, welches 33,9 Proc. Kupfer verlangt. Dies Salz, $2Na_2S_2O_3, 3Cu_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ist sehr wenig löslich in Wasser; 1 Th. erfordert 352 Th. Wasser, um bei gewöhnlicher Temperatur gelöst zu

1) Poggend. Ann. d. Phys. 56 S. 321.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 40 S. 99.

werden; in wässerigem Natriumhyposulfit löst es sich dagegen leicht auf, wie nachstehende Ziffern zeigen:

100 Kubikcentim. einer	5proc. Lösung lösen	12,28 Grm.
" " "	7,5 " "	17,46 "
" " "	10 " "	22,55 "

Dies gibt 2,46 Grm., 2,32 Grm. und 2,25 Grm. des $\frac{2}{3}$ Salz auf je 1 Grm. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Bei Berechnung der Atomgewichte stellt sich heraus, dass es nahezu 2 Aeq. Natriumhyposulfit bedarf, um 1 Aeq. des $\frac{2}{3}$ Salz von Lenz aufzulösen; es muss daher ein Doppelsalz von der Formel $4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 3\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in der Lösung vorausgesetzt werden. Extrasolutionen mit Calciumhyposulfit sind von annähernd gleicher Wirkung wie diejenigen des Natriumsalzes, wogegen das Kaliumkupferdoppelsalz weniger energisch wirkt.

Für die Löslichkeit metallischen Silbers in Extrasolution haben sich folgende Gesetze ergeben: 1) Bei gleichen Mengen von Natriumhyposulfit und Kupfersulfat in wechselnden Mengen Wassers vermehrt sich die lösende Kraft nicht wesentlich mit der Concentration. 2) Setzt man zu einer Hyposulfitlösung von bleibender Stärke wechselnde Mengen von Kupfersulfat, so wird die lösende Kraft durch eine Concentration an Kupfer nicht vermehrt, bis dass das Gewicht des letzteren das Natriumhyposulfit um mehr als die Hälfte übersteigt. 3) Die Extrasolution greift mehr bei 50° denn bei 15° an, aber der Unterschied in der Wirkung auf metallisches Silber ist geringer als wie bei Digestion mit der gewöhnlichen Lösung. 4) Der beste Erfolg unter sonst gleichen Bedingungen auf metallisches Silber ist mit Extrasolution 9 mal so gross wie mit gewöhnlicher Lösung in der Kälte, jedoch nur $3\frac{1}{3}$ mal so gross beim Erwärmen auf 50° . Die Löslichkeit metallischen Goldes in Hyposulfitlösung wird durch Zusatz von Kupfersalz nicht erhöht. — Die Zersetzung von Schwefelsilber durch Bildung von Schwefelkupfer gibt keine bestimmte Mengen des Kupferniederschlags, da solche mit der Concentration der Lösungen wechseln; für dieselben greift das obige zweite Gesetz Platz. Die Wirkung ist ein Maximum, wenn die Lösungen auf 1 Th. Kupfer ungefähr 2 Th. des Natriumhyposulfits enthalten. — Bezeichnet man Lösungen von letzterem Verhältniss der Salze als Standard-Solution, so wirken die verdünnten Lösungen derselben kräftiger als die concentrirteren, was den Gehalt an Reagens anbelangt. Eine Standardlösung mit 1 Proc. Kupfervitriol löste 0,645 Grm. Silber, während eine Lösung mit 5 Proc. Vitriol nur 0,808 Grm. Silber löste, wiewohl in letzterer das 5fache an festen Salzen. Dies kommt daher, dass, je concentrirter die Lösung, desto schneller sich der Niederschlag bildet; ein Ueberschuss von Kupfersulfat über das Standardverhältniss begünstigt die Bildung des wenigst löslichen $\frac{2}{3}$ Salz und die Lösung wird mit einmal schwach, andererseits scheint bei einem beträchtlichen Ueberschuss von Natriumhyposulfit die Löslichkeit des am meisten löslichen Salzes wesentlich abzunehmen und die Lösung enthält in diesem Falle weniger Reagens. Es ist deshalb

am vortheilhaftesten, die Extrasolution durch Bildung zuerst des Niederschlags des $\frac{2}{3}$ Salzes zu bereiten und diesen dann in verdünnter Natriumhyposulfitlösung aufzulösen. Am wirksamsten muss die Lösung sein, welche soviel Natriumsalz enthält, um das Doppelsalz $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zu bilden; bei diesem Verhältniss bildet sich das am meisten lösliche Silbersalz $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Die wässrige Lösung des $\frac{2}{3}$ Salzes hat einen geringeren Lösungscoefficient für Silber, weil sich weniger lösliche Silberdoppelsalze bilden. — Schwefelgold, Au_2S_3 , wird sofort durch Extrasolution zersetzt, ebenfalls unter Fällung von Cu_2S . Die Resultate sind schwankend und scheint die Temperatur von Einfluss zu sein, bei welcher Au_2S_3 durch H_2S gefällt wird. 0,5 Grm. Gold wurden in Königswasser gelöst und mit H_2S gefällt; das Au_2S_3 wurde mit 1000 Kubikcentim. einer Standardlösung von 1,5 Proc. Kupfervitriolgehalt digerirt; nach 1 Stunde waren 0,46 Grm. Gold in Lösung gegangen, bei einer andern Probe zeigte sich fast alles Gold, nämlich 0,482 Grm. gelöst. — Silberarseniat und -Antimoniat geben mit Extrasolution keine anderen Resultate wie die früher erwähnten. Die Herstellung der Extrasolution mit Kupferchlorür (Cu_2Cl_2) anstatt mit Kupfervitriol kann nicht empfohlen werden. Der Ziervogel-Process wird in seiner grössten Vervollkommnung in Mansfeld ausgeführt. Aber auch hier müssen etliche Posten zum zweiten Male abgeröstet werden, sobald sie über 0,023 Silber enthalten. In England ist der Ziervogel-Process angewendet worden, um den grössten Theil des Silbers aus Kupferstein zu ziehen, darauf die Rückstände mit Salz abzurösten und das Silberchlorid nach der Augustin'schen Methode auszulaugen. In den Verein. Staaten ist der Ziervogel-Process in Colorado in Ausübung, aber bei reichen Steinen ist die Entsilberung der Rückstände nicht so vollkommen als erforderlich. — Für die erfolgreiche Ausführung dieses Verfahrens sind folgende Bedingungen zu erfüllen: 1) Abwesenheit solcher Sulfide, welche sich beim Rösten in Sulfate verwandeln, wie PbSO_4 ; 2) Abwesenheit solcher Sulfide, welche mit Ag_2S oder Ag_2SO_4 unlösliche Salze geben, wie Ag_3AsO_4 und AgSbO_3 ; 3) Abwesenheit von metallischem Kupfer; 4) die Röstöfen müssen so construirt sein, dass vollständige Verbrennung der Gase stattfindet und kein Kupferoxydul sich bilden darf; 5) ausreichende Controle der Temperatur, so dass CuSO_4 zersetzt wird, ohne Ag_2SO_4 anzugreifen; 6) ein sehr sorgsames Abrösten von den niedrigsten Temperaturen bis zur Zersetzung von CuSO_4 ausschliesslich. — Der Ziervogel-Process wird in vielen Fällen mit Vortheil angewendet werden können, wo er zur Zeit ausgeschlossen erscheint, selbst bei weniger sorgsamer Behandlung. Hierzu würde nur nöthig sein, erst mit heissem Wasser auszulaugen und dann, ohne die Masse aus dem Bottich zu entfernen, die Extrasolution anzuwenden. Alles metallische Silber, Ag_2S , Ag_3AsO_4 und AgSbO_3 müssen dann in Lösung gehen und nur versinterte Silberpartikeln könnten verloren gehen. Die bezüglichen Versuche wurden mit geröstetem Kupferstein von Colorado angestellt; derselbe enthielt 511,5 Unzen

(15,9 Kilogramm) Silber in 1 Tonne. An Silber wurden ausgelaut:

	Mit heissem Wasser	87,5	Proc.
	„ desgl. angesäuert mit H_2SO_4	89,0	„
darauf	„ gewöhnlicher Hyposulfitlösung . . .	90,3 bis 90,5	„
„	„ Extrasolution	95,4 bis 95,7	„

Folglich wurden in diesem Falle 6,55 Proc. oder 33,5 Unzen (1,04 Kilogr.) mehr Silber für 1 Tonne ausgelaut durch das nachfolgende Aussüssen mit Extrasolution als durch Auslaugen mit angesäuertem Wasser allein. Derselbe Stein wurde noch behandelt mit gewöhnlicher und Extrasolution, und ergab dies:

	Extrahirtes Silber mit gewöhnlicher Lösung . .	0,4 Proc.
	„ „ „ Extrasolution	5,2 „

Es ist klar, dass das Ausbringen an extrahirtem Silber von der dem Angriff ausgesetzten Oberfläche des Produkts abhängt, und dass daher die Lösungen den homogenen und dichten Kupferstein nur schwer durchdringen. Stetefeldt ist der Ansicht, dass ein Abrösten von Kupferstein in einem Stetefeldt-Ofen, welchem ein Aussüssen mit Wasser und dann mit Russel's Standard-Extrasolution folgt, hinreichenden Erfolg haben möchte, um die Aufmerksamkeit der Metallurgen auf sich zu lenken. — Das Ausbringen an Gold in der Amalgamirung nimmt ab mit dem Wachsen der Temperatur, bei welcher die Röstung geführt wird, sowie mit der Länge der Zeit, bzw. mit der Zeit, während welcher die Erzpost nach dem Austragen in Rothgluth verblieben. Voraussichtlich ist hier das Gold als Monochlorid vorhanden und würde daher vortheilhaft mit Hyposulfitlösung gewonnen werden können.

Nach E. H. Russel (Amer. P. Nr. 320 590) können die verwendeten Hyposulfitlösungen dadurch wieder brauchbar gemacht werden, dass man die vorhandenen Aetzalkalien durch Zusatz von Eisenvitriol beseitigt.

Nach P. Jochum ¹⁾ scheidet sich beim Versetzen einer conc. Lösung von Kupfersulfat mit unterschwefligsaurem Natrium bis zur Grünfärbung bald ein intensiv gelb gefärbtes Krystallpulver von der Formel $5Cu_2S_2O_3 + 4Na_2S_2O_3 + 8H_2O$ ab. Lenz gibt dem auf gleiche Weise erhaltenen Salze die Formel: $2Na_2S_2O_3 + 3Cu_2S_2O_3 + 5H_2O$. Das Salz ist in Wasser und Alkohol unlöslich und gibt beim Uebergiessen mit Salzsäure eine weisse Masse, die sich ohne Entwicklung von Schwefelsäure löst. Nach einigen Sekunden und beim Erhitzen erfolgt Zersetzung unter Fällung von Schwefel und Schwefelkupfer und Entwicklung von SO_2 . Wird mit dem Zusatz von Natriumhyposulfit zur Kupfervitriollösung fortgeföhren, bis Gelbfärbung eingetreten ist, so scheidet sich nach 24-stündigem Stehen ein gelbes Salz: $5Cu_2S_2O_3 + 3Na_2S_2O_3 + 2Na_2SO_4 + H_2O$ aus. Nach Zusatz von überschüssigem unterschwefligsaurem Natrium zu einer Kupfersulfatlösung entsteht eine farblose Lösung, welche sich bei

1) Inauguraldiss. Berlin 1885; Chem. Centralbl. 1885 S. 642.

freiwilliger Krystallisation bald unter Dunkelwerden zersetzt. Absoluter Alkohol fällt eine ölige Flüssigkeit, die, mit Alkohol überschichtet, zu einer wasserhellen Krystallmasse erstarrt, von der Formel $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Wendet man statt des Kupferoxydes das Chlorid an, so gelingt es nicht, gut krystallisirte Verbindungen zu erhalten. Ein von freier Säure möglichst befreites Kupferchlorür gibt beim Behandeln mit unterschwefligsaurem Natrium eine gelbe Fällung, die sich in einem Ueberschusse des letzteren Salzes unter Entfärbung löst. Die Analyse des gelben amorphen Körpers ist $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. — Wird eine klare, ziemlich concentrirte Lösung von Bleiacetat so lange mit Natriumhyposulfit versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, so wird Bleihyposulfit PbS_2O_3 erhalten, welches ein krystallinisches Pulver bildet und sich durch seine Beständigkeit auszeichnet. Führt man mit dem Zusatze von Hyposulfit bis zum Wiederauflösen des zuerst gebildeten Niederschlages fort und fällt dann mit Alkohol, so entsteht die leicht zersetzliche Verbindung: $5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{PbS}_2\text{O}_3 + 60\text{H}_2\text{O}$. Wird eine concentrirte Lösung von Natriumhyposulfit so lange mit Bleiacetat versetzt, als der entstandene Niederschlag sich noch auflöst, und dann das Filtrat durch Alkohol gefällt, so erhält man das von Lenz beschriebene Salz $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{PbS}_2\text{O}_3$.

Nach Rathbone¹⁾ wurden in Huanchaca und Guadalupe bei Potosi in Bolivien, zur Ausführung des Franke'schen Tina-Amalgamationsprocesses, die gepochten Erze, Stephanit und Fahlerze mit 0.5 bis 1 Proc. Silber mit 8 Proc. Kochsalz in Flammöfen mit Doppelherden und zwar in 24 Stunden 2 bis 2,5 Tonnen in einem Ofen geröstet, dann in Holzbottichen (tinas) unter Zusatz siedender Kochsalzlauge und Quecksilber umgerührt. Die Bottiche von 2 bis 3 Meter Durchmesser und 1 Meter Tiefe bei 2.5 Tonnen Fassungsraum haben einen Boden aus starken Kupferplatten mit 1 Quadratmeter grosser Reibungsfläche; an den Innenwandungen befinden sich gerippte Kupferplatten und die mit Armen versehenen Läufer bestehen aus Kupfer. Zuerst wird die Salzlösung (68 bis 136 Kilogramm. Salz auf 1 Tonne Erz) in die Bottiche gebracht, durch einen Dampfstrahl zum Sieden erhitzt, dann Erzmehl und in gewissen Zeiträumen Quecksilber zugesetzt. Das flüssige Amalgam lässt man nach 12 Stunden durch einen Absperrhahn in einen kleinen Bottich zum Auswaschen laufen, worauf dasselbe in hydraulischen Pressen gepresst und dann ausgeglüht wird. Der Quecksilberverlust beträgt 33 Kilogramm. auf 100 Kilogramm. ausgebrachtes Silber.

Die Gewinnung der edlen Metalle auf den Harzer Hütten bespricht Luuyt²⁾.

E. Probert in San Francisco (Amerik. P. Nr. 305 846) will Gold und Silberhaltige Arsen- und Schwefelerze mit Glätte oder Blei in mit Dolomit ausgefütterten Tiegeln zusammenschmelzen.

1) Proc. Instit. of mechan. Engin. 1884 S. 257.

2) Annal. des mines 6 S. *393.

Versuche von Föhr¹⁾ bestätigen, dass das Silberfeintreiben vortheilhafter ist als Abtreiben und Feinbrennen. Auf der Victor-Friedrichshütte bei Harzgerode werden die Erze von Neudorf verhüttet, welche aus Silber haltigem Bleiglanz mit wenig Fahlerz, Bournonit, Zinkblende und Kiesen bestehen. Das beibrechende Gangmaterial besteht aus Spatheisenstein, Flussspath, Quarz und Thonschiefer. Der Durchschnittsgehalt der Erze beträgt etwa 40 Proc. Blei, 0,6 bis 0,7 Proc. Silber und 0,1 Proc. Kupfer. Die Erze werden zum Theile ungeröstet als sogen. „Rohschmelzer“ verschmolzen, zum grössten Theile jedoch geröstet einer vereinigten Röstreductions- und Niederschlagsarbeit unterworfen. Das Werkblei wird durch Zink entsilbert, der Zinkschaum nach der Flach'schen Methode mit sauren und an Eisen reichen Zuschlägen verschmolzen und das dabei erhaltene Reichblei in Posten von 10 000 Kilogrm. in deutschen Treiböfen feingetrieben. Früher wurde das Reichblei bis etwa 940 im Treibofen gebracht und dann in Testen unter Muffel in Barren von 18 Kilogrm. feingebrannt. Beim Feintreiben von 20 000 Kilogrm. Reichblei mit 116,44 Kilogrm. Silber wurden erhalten:

111,24 Kilogrm.	Silber mit 998 auf 1000 fein	. . . =	111,02 Kilogrm. fein.
400,0	grober Abstrich mit 10 Ag	. . . =	0,40
2 450,0	Antimonabstrich mit 0,5 Ag	. . . =	0,12
2 500,0	Herd mit 9,0 Ag	. . . =	2,25
4 000,0	Schuppenglätte mit 1,0 Ag	. . . =	0,40
1 500,0	gemahlene Glätte mit 1,3 Ag	. . . =	0,20
11 000,0	unreine Brockenglätte mit 1,6 Ag	. . . =	1,76
500,0	Endglätte mit 4,0 Ag	. . . =	0,20
<hr/> 23 461,24 Kilogrm.			<hr/> 116,35 Kilogrm. fein.

Das Silberfeintreiben wird auf der Victor-Friedrichshütte in zwei deutschen Treiböfen von 2,10 Meter Durchmesser ausgeführt. Auf den Herd werden erst 7500 Kilogrm. Reichwerke gebracht, bei möglichst niedriger Temperatur eingeschmolzen, der Kupfer haltige und an Silber reiche grobe Abstrich entfernt, stärker gefeuert, der geschmolzene Antimonabstrich abgezogen und dann bis zu reiner Glättebildung getrieben. Hierauf wird die Glättegasse zugedämmt, die Feuerung zurückgehen gelassen, noch 2500 Kilogrm. Reichblei nachgetragen, wieder der grobe und der Hartbleiabstrich getrennt entfernt und bis zum Blicke getrieben. Dann wird stärker gefeuert und schwächer geblasen und nach einigen Minuten etwas Herd auf die Metallfläche gestreut, wodurch diese sich rasch reinigt. Das Silber kann so leicht auf 998 fein gebracht werden: ausserdem bewirkt das Aufstreuen von Herd eine starke Strömung im Silberbade, so dass die Legirung innig gemischt wird und der Kuchen später beim Zerschlagen überall dieselbe Feine zeigt. Vor dem Herdaufstreuen wird das Gebläse abgestellt, welches überhaupt nun nicht mehr in Thätigkeit kommt. Ebenso lässt man nun das Feuer zurückgehen. Der Silberkuchen erkaltet langsam bei geschlossener Haube, oder wird durch Wasser gekühlt und geht in Stücke geschlagen in den Handel.

1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 382.

Für ein Treiben von 10 000 Kilogramm. Werke werden etwa 1 Raummeter Holz und 1600 bis 1700 Reisigwellen verbraucht; die Herdmasse besteht aus 3 Th. gemahlenem Kalkstein, 1 Th. feinem Thon und 2 Th. ausgelagter Holzasche.

Gold.

Neuerdings ist auf der Insel Bømmeløen an der Westküste Norwegens Gold gefunden worden; ein tolles „Goldfieber“ hat die Norweger ergriffen und eine grosse englische Gesellschaft ist mit Maschinen, Eisenbahnanlagen u. dgl. nach dort übergesiedelt. C. Weltz¹⁾ hat bereits vor 40 Jahren in Norwegen Spuren gediegenes Gold gefunden; nach seinen Untersuchungen ist aber wenig Hoffnung vorhanden, dort nennenswerthe Mengen dieses Edelmetalles zu gewinnen.

Goldwäschen bestanden ehemals in den Flüssen Elbe, Aupa und Iser im Riesengebirge, Moldau, Sazawa, Beraun und Lucnice, hauptsächlich aber im Piseker Kreis an der Wottawa und deren Nebenflüssen, welche J. Höniger²⁾ näher bespricht.

Nach R. Canaval³⁾ hat man wieder angefangen die Goldseifen von Tragin bei Paternion in Kärnthen zu verarbeiten. Nach einer vergleichenden Zusammenstellung sind in 100 Kilogramm. Hauwerk enthalten Kilogramm. Gold: Rhein, erste Sorte 0,0000562, zweite bis vierte Sorte 0,0000243, 0,0000131 und 0,0000008; Tragin Maximum 0,000081, Mittel 0,0000226, Minimum 0,0000025; Olahpian Maximum 0,00039, Mittel 0,0000625; Miask im Mittel von 1867 bis 1875 0,0000336; Amurgebiet, Maximum 0,00081, Mittel 0,00053; Abyssinien 0,000434; Colonie Victoria, Mittel 0,000227; Gulong, Adelong und Parker 0,000292 bis 0,000076; Neusüdwaales 0,00155 bis 0,00311; Jubafluss in Californien 0,001425.

An der „Goldkoppe“ bei Freywaldau in Oesterr.-Schlesien ist es J. Saltery⁴⁾ gelungen, goldhaltige Quarzlager zu entdecken, welche Einlagerungen auf dem Contacte zwischen Glimmerschiefer und Gneis bilden. Das Gold tritt gediegen in Funken eingesprengt, wie in Blättchen und krystallisirten Körnchen bis zu 2 Millim. Grösse auf; ein Probewaschen auf dem Schles. Berg- und Hütten-Laboratorium zu Breslau ergab ein Ausbringen von 2 Centigramm. auf 1 Kilogramm. Quarz, was einem Ertrage von 54 Mark für 1 Tonne Gangmasse entsprechen würde. Für die Ausbeutung des Vorkommens sind Wiener Kapitalisten zusammengetreten.

Mount-Morgan liegt etwa 35 Kilom. süsüdwestlich von Rockhampton, Queensland. Das Gold findet sich hier nach R. L. Jack⁵⁾

1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 57.

2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 355.

3) Jahrb. d. österr. geol. Gesellschaft 1885 S. 101.

4) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 259.

5) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 336.

fein vertheilt in Hämatiteisenstein und in schwammigem Kiesel-sinter, wie er vom Geyser abgesetzt wird. Verfasser meint nun, dass die heisse Quelle Goldchlorid enthalten habe, welches von Eisenoxydul, vielleicht unter Mitwirkung von Gerbstoffen, reducirt wurde. Allem Anscheine nach stellt der obere Theil des Berges, wo Eisenstein vorherrscht und in welchem Gold durchweg vertheilt ist, ein Becken dar, das sich mit einer Flüssigkeit anfüllte, in welcher Kieselsäure, Eisen, Thonerde, Mangan und Gold in Lösung enthalten waren, welche Stoffe zur Ablagerung kamen, wenn der Wasserschwall sich in der Röhre zu seinen unterirdischen Höhlen zurückgezogen hatte. 1 Tonne des in zwei Gruben gewonnenen Erzes enthält für etwa 840 Mark Gold; dasselbe enthält 99,7 Proc. Gold, ist also sehr rein. — Es ist möglich, dass im inneren Westen, dessen Gefilde gleichfalls mit dem Wüstensandstein und den Kreidegesteinen bedeckt sind, sich die Erscheinungen von Mount-Morgan wiederholen können, sofern daselbst auch Bildungen von Opal und Eisenstein, Schlamm-auswürfe (mud-puffs) und Reste heisser Quellen gefunden werden.

H. Degroot¹⁾ beschreibt die Goldgruben Californiens. — Blake²⁾ untersuchte in glänzenden hexagonalen Prismen krystallisiertes Gold aus Californien (vgl. J. 1884. 209).

Bei der Gewinnung von Gold und Silber durch Amalgamation will F. Hollick in New-York (Amerik. P. Nr. 314 578) statt Quecksilber eine schmelzende Legirung von Blei, Zinn, Zink, Wis-muth und Quecksilber verwenden.

Ch. R. Squire (Amerik. P. Nr. 309 168) will Erze dadurch zur Amalgamation vorbereiten, dass er sie mit den Rückständen der Salpetersäurefabrikation aus Natriumnitrat behandelt.

Th. R. Jordan in London (*D. R. P. Nr. 31 900 und 32 112) will zur Gewinnung von Gold und Silber mittels Amalgamation die fein gepulverten trockenen Erze durch Quecksilber treiben. In dem Troge *A* (Fig. 33 und 34) wird mittels Riemenscheiben *d* das mit Einfülltrichter *t* versehene Rohr *b* in Umdrehung gesetzt; letzteres geht am unteren Ende in die Scheiben *e* aus, zwischen welches passend gekrümmte Ausflusssrinnen *c* (vgl. eine dieser Formen in Fig. 34) zu dem Zwecke sich befinden, um das Erzmehl in das Quecksilber zu treiben. Die mit Flügeln *g* versehene Trommel *f* wird durch Riemenscheibe *h* und Schneckengetriebe *z* in entgegengesetzter Richtung zum Rohre *b* bewegt. Durch das Rohr *i* wird ein Luftstrom über das Quecksilber hingeführt. Auf der gegenüber liegenden Seite und in der gleichen Ebene mit *i* liegt ein Rohr *j*, durch welches die von der Oberfläche des Quecksilbers abgeblasenen Rückstände nach dem Concentrator *k* getrieben werden. Letzterer besteht aus Schmiedeeisen und ist in seinem unteren Theile durch Scheidewände in eine Anzahl von Kammern getheilt. Die Scheidewände bestehen je aus einer festen und einer mit Längsschlitz versehenen Platte *l*,

1) Engineering Mining Journ. 40 S. 184.

2) Mining and Scientif. Press 49 S. 242.

welche mittels Schrauben an ersterer der Höhe nach verstellbar befestigt werden kann. — Bei Anwendung des Apparates wird der Erzstaub durch den Trichter *t* in das Rohr *b* eingeführt und von der Flügelscheibe *e* in das Quecksilber getrieben. Das in dem Quecksilber aufsteigende Erzpulver wird von den Flügeln *g* entsprechend aufgehalten. Sobald der Staub an die Oberfläche des Quecksilbers gelangt, geräth er unter den Einfluss des durch *i* eingeblasenen Windes, wird durch das Rohr *j* und

Fig. 33 und 34.

über die Abtheilungen des Concentrators *k* getrieben, in welchem er sich je nach dem specifischen Gewichte seiner Theilchen niederschlägt; die leichtesten, also werthlosen derselben aber werden durch *m* ausgeblasen ¹⁾.

T. Eggleston ²⁾ hat eine Reihe von Versuchen über die Amalgamation von Gold und Silber angestellt. Diese Versuche bezogen sich auf Verbindungen, welche durch Zusammenschmelzen von Mispickel mit Gold, von Mispickel mit Schwefelantimon und Gold und von Schwefelkies mit Gold- und Antimonlegirungen erhalten wurden. Die Mispickel-Gold-Verbindung wurde sorgfältig geröstet und dann in einem eisernen Kessel mit Quecksilber behandelt, wodurch von dem Goldgehalte 25 Proc. ausgezogen wurden. Durch weitere Behandlung des Rückstandes mit einer neutralen Lösung von Quecksilberchlorid wurden noch 7,5 Proc. Gold ausgelaut, so dass im ganzen 32,5 Proc. des Goldgehaltes ge-

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 257 S. *287.

2) Transact. of the Americ. Inst. Mining Engin. 1883; Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885 S. 490.

wonnen wurden. — Aus einer anderen Probe der gerösteten Verbindung wurden durch eine angesäuerte Lösung von Quecksilberchlorid nur 9 Proc. des Goldgehaltes extrahirt. — Eine weitere Probe wurde mit Cyankalium und Quecksilber behandelt, wodurch 43,3 Proc. des Goldgehaltes ausgezogen wurden. Durch eine weitere Behandlung des Rückstandes, zuerst mit Cyankalium, dann mit Salz, Quecksilberchlorid und Quecksilber, wurden noch 2,7 Proc. Gold extrahirt, so dass im ganzen nur 46 Proc. des Goldes aus der gedachten Verbindung gewonnen werden konnten. — Die zweite Verbindung, durch Zusammenschmelzen von Schwefelantimon, Mispickel und Gold hergestellt, wurde geröstet und dann in einem eisernen Kessel mit Cyankalium und Quecksilber behandelt. Hierdurch wurden 88 Proc. des Goldgehaltes ausgezogen. Aus einer anderen Probe, in welcher der Goldgehalt bei weitem geringer war, wurden durch dieselbe Behandlung 76,9 Proc. des Goldgehaltes ausgezogen. — Eine Verbindung, welche durch Zusammenschmelzen von Schwefelkies, Stibnit und Gold hergestellt war, wurde nach vorgängiger Röstung in einem eisernen Kessel mit Cyankalium behandelt. Es wurden nur 9,1 Unzen von 56 Gold ausgezogen. Darauf wurde der Rückstand im eisernen Kessel mit Quecksilberchlorid und Quecksilber behandelt, wodurch 4,8 Unzen Gold extrahirt wurden. Im ganzen wurden durch die gedachte Behandlung nur 24,82 Proc. des Goldgehaltes der Verbindung ausgezogen. Eine Wiederholung des Versuches mit besonderen Vorsichtsmaassregeln ergab nur 21,14 Proc. des Goldgehaltes der Verbindung in den Lösungsmitteln. Ein Versuch, welcher mit natürlichem gold- und silberhaltigem Mispickel angestellt wurde, ergab günstige Resultate. Das Mineral enthielt ungeröstet 14,17 Proc. Schwefel und 20,50 Proc. Arsen. Nach dem Rösten betrug der Schwefelgehalt 0,67 Proc. und der Arsengehalt 1,87 Proc. Der Gehalt an Edelmetallen wurde zu 67,88 Unzen Gold und zu 5,17 Proc. Silber in der Tonne ermittelt. Durch Behandeln des gerösteten Erzes mit Cyankalium und Quecksilber im eisernen Kessel wurden 75 Proc. des Goldgehaltes, aber nur 30 Proc. des Silbergehaltes extrahirt. — Egleston meint, dass die Amalgamation der Edelmetalle aus Verbindungen, welche gleichzeitig Antimon, Arsen und Schwefel enthalten, in hohem Maasse durch einen noch nicht hinreichend bekannten Umstand beeinträchtigt werde. Die Hauptursache findet er in einer Schicht von Oxyden, welche sich während der Röstung bilde und die einzelnen Theilchen der Verbindung so fest umhülle, dass die Lösungsmittel nicht hinreichend auf das Innere der Erztheilchen einwirken können.

E. Fortin¹⁾ zeigt, dass bei dem bis jetzt in Californien und Australien allgemein üblichen Amalgamationsverfahren nur etwa 45 Proc. des in den Erzen vorhandenen Goldes gewonnen werden.

Bei dem Amalgamator von Thenot²⁾ sind die gusseisernen Gefässe *B* (Fig. 35), in welchen sich das Quecksilber befindet, oben mit

1) Génie civ. 6 S. 112.

2) Soc. l'industr. min. Aug. 1884.

aufgeschraubten Deckeln *H* und unten mit seitlichen, ebenfalls durch Anschrauben von Eisenplatten verschliessbaren Oeffnungen *P* versehen. Die obere Oeffnung dient zum Einführen des Quecksilbers, die untere zum Austragen des Amalgams und der Rückstände von der Amalgamation. Die Verbindung der einzelnen Gefässe durch die Röhren *A* ist aus der Skizze verständlich. Die Menge des Quecksilbers für jedes einzelne Gefäss beträgt 150 bis 200 Kilogr. Am Eintrittsrohr *A* des ersten Gefässes befindet sich ein Hahn *N*, welcher ein langes mit einem Aufgäbe-

Fig. 35.



trichter versehenes Rohr *L* verschliesst. Durch diesen Trichter werden die der Amalgamation zu unterwerfenden Massen in Wasser vertheilt aufgegeben. Die Länge des Rohres *L* wird so gross genommen, dass die in demselben befindliche Wassersäule hinreicht, um den Druck der in den verschiedenen Gefässen befindlichen Quecksilbersäulen zu überwinden und die der Amalgamation zu unterwerfenden Massen durch die verschiedenen Quecksilbersäulen hindurchzupressen. Durch die Handhabung eines am Ende des Apparates angebrachten Hahnes *F* ist man in der Lage, den Zu- und Abfluss der Massen regeln zu können. Ein hinter dem Austrittsrohre *d* des letzten Gefässes angebrachtes Gefäss *T* ist mit amalgamirten Kupferplatten versehen, um die letzten Reste von Edelmetallen und Quecksilber festzuhalten. — Nachdem Trichter und Rohr *L* mit Wasser und dem goldhaltigen Sande gefüllt worden, öffnet man den Hahn *N* vollständig und lässt die Masse der Reihe nach durch die einzelnen Gefässe und die in denselben befindlichen Quecksilbersäulen treten, bis sie schliesslich durch das Rohr *d* und das Gefäss *T* über *K* nach dem Hahn *F* gelangen. Dieser Hahn ist soweit geöffnet, dass in dem ganzen Apparate der zur Durchdringung des Quecksilbers nöthige Druck vorhanden ist. Die mitgerissene Luft entweicht durch Oeffnungen in den Deckeln der einzelnen Gefässe. Durch Glasscheiben *V*, welche an den einzelnen Ge-

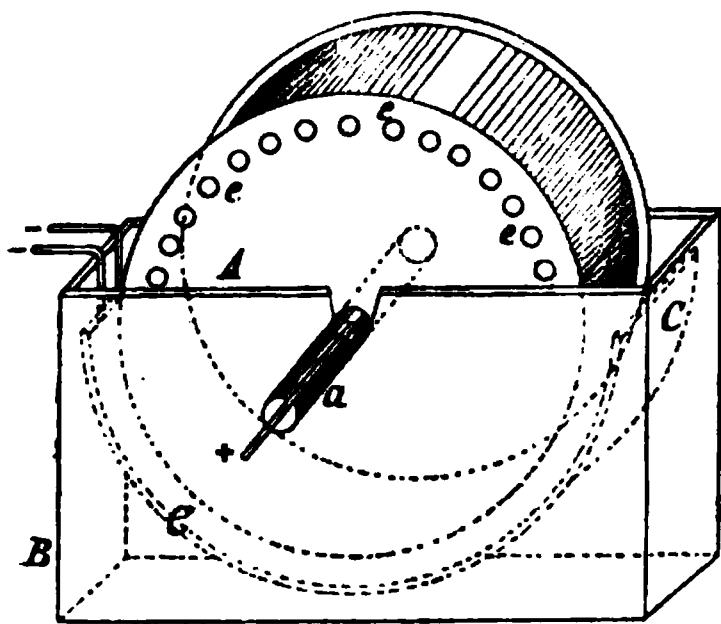
fässen seitlich angebracht sind, lässt sich der Verlauf des Processes genau beobachten.

Wiswell¹⁾ lässt die in einem mit 4 Läufern versehenen Kollergange zerkleinerten und mit Quecksilber gemischten Erze über eine mit einer Elektrizitätsquelle verbundene Kupferplatte fließen.

Auf der Ravoszpataker Hütte (Ungarn) wurden die Erze bisher bei der Amalgamation mit 12 Proc. Kochsalz und 0,5 Proc. Kupfererz in einherdigen Flammöfen chlorirend geröstet, das Röstgut in Partien von 2500 Kilogramm mit 200 Kilogramm Quecksilber und 200 Kilogramm Eisenkugeln 18 Stunden in rotirenden Fässern behandelt, das Amalgam durch Leinwandsäcke filtrirt, das feste Amalgam in eisernen Retorten destillirt und das Rohsilber eingeschmolzen. Seit 1882 ist das Designolle'sche Amalgamirverfahren versuchsweise eingeführt, bei welchem statt metallischen Quecksilbers dessen Chlorid in Lösung angewandt wird, wobei das Goldausbringen besser ist. Das erfolgende Amalgam wird wie gewöhnlich behandelt (vgl. J. 1881. 91; 1824. 1324).

Nach H. R. Cassel in London (D. R. P. Nr. 31 105) sollen Metalle und Erze, besonders solche, welche Gold enthalten, in Kochsalzlösungen elektrolytisch behandelt werden. Die gebildete Lösung von Chlorgold wird in passender Weise verwerthet. Um zu verhindern,

Fig. 36.



dass das Eisen von den sich bildenden Säuren ebenfalls gelöst wird, soll Kalk oder ein entsprechender Stoff zugesetzt werden, welcher die Säuren neutralisirt, aber nicht das Gold niederschlägt. Das gepulverte Erz wird in eine Trommel A (Fig. 36) gebracht, deren Achse a einerseits mit dem positiven Pole einer Dynamomaschine, andererseits mit einer Anzahl Kohlenstäbe e verbunden ist. Die mit Kochsalzlösung gefüllte Kufe B enthält die Kathode C. Soll sich das Gold

nicht auf derselben niederschlagen, so muss die Trommel A mit porösem Thon o. dgl. umgeben werden. — C. Ernst²⁾ glaubt, dass sich dieses Verfahren für einige Siebenbürger Golderze eigne (vgl. J. 1884. 211).

Nach A. E. Scott in London (Engl. P. 1883 Nr. 944) umgeben die Erze die amalgamirte Zinkelektrode, welche in Seewasser oder eine Salzlösung taucht; diese, welche von einer dünnen Schicht Benzin bedeckt ist, gibt bei der Elektrolyse Chlor, welches das Gold in Lösung bringt. Wenn die Lösung gesättigt ist, so wird sie abgedampft und der Rück-

1) Engineering Mining Journ. 39 S. *430.

2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 347.

stand calcinirt, mit Wasser ausgezogen und dann auf Gold verarbeitet, oder dieses wird aus der Lösung gefällt.

J. W. Simpson in Newark (Amerik. P. Nr. 323 222) will die Erze mit einer Lösung von Cyankalium, kohlensaurem Ammonium und Chlornatrium behandeln und aus der Lösung Gold, Silber und Kupfer fällen.

Nach J. Simpson und E. W. Parnell in Liverpool (D. R. P. Nr. 33 097) werden Schwefelantimon, Gold und Silber haltige Erze gepulvert in eine heisse Lösung von Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium eingetragen. Die Sulfantimonatlösung wird von dem Niederschlage getrennt und das Schwefelantimon durch Zusatz von Säure gefällt. Statt dessen kann man das Erz auch mit einer kalten Lösung von Schwefelammonium ausziehen und dieses dann abdestilliren. Um das etwa mit in Lösung gegangene Gold zu erhalten, werden aus der Sulfantimonatlösung zunächst nur etwa 2 Proc. Schwefelantimon gefällt, welche das gesamte Gold enthalten. Der Erzurückstand wird zur Gewinnung des übrigen Goldes und des Silbers in passender Weise weiter behandelt (auch Engl. P. 1884 Nr. 11 827, 11 828 und 13 074).

Egleston¹⁾ bespricht (nach Rösing's Angaben, J. 1879. 167) die Goldscheidung in Lautenthal.

Beaughey²⁾ bespricht die Behandlung der Golderze zu Zalathna in Siebenbürgen, nach dem Verfahren von Hauch. — Das Probiren der Erze erstreckt sich auf die Bestimmung der Nässe, des goldhaltigen Silbers durch die Ansiede- und Abtreibconcentrationsprobe, des Kupfergehaltes durch die trockene Kupferprobe (Schmelzen von 5 Grm. geröstetem Material mit 0,20 Grm. schwarzem Fluss, 1 Grm. Glaspulver, 1 Grm. Weinstein und 0,5 Grm. Borax; ein Raffiniren des ziemlich reinen Kupfers ist nicht erforderlich), eines Bleigehaltes der gerösteten Steine durch Schmelzen von 5 Grm. mit 0,4 Grm. schwarzem Fluss, 1 Grm. Glaspulver und 1 Grm. Kolophonium, ferner der Produkte vom Abtreiben durch Schmelzen von 5 Grm. mit 0,20 Grm. schwarzem Fluss, 1 Grm. Glaspulver, 0,5 Grm. Kolophonium und 0,5 Grm. Seesalz, des Lechgehaltes durch Schmelzen von 5 Grm. kiesiger Erze mit 6,25 Grm. Borax und 2,5 Grm. Glaspulver. — Zur Schliegröstung röstet man die halbreichen Schliege in Haufen, um sie nebenbei zu fritten, ein Theil bleibt roh und die übrigen werden in Bode'schen Plattenöfen mit 5 und 7 Platten von 2 Meter Länge, 1 Meter Breite und 10 Centim. Dicke geröstet. Der Schwefelgehalt geht hierbei von 40 auf 8 bis 6 Proc. herab. Die Schwefligsäure wird auf Schwefelsäure und Schwefel benutzt. Die Beschickung zum Rohschmelzen auf Stein enthält 29,41 Proc. geröstete Schliege, 20,59 Proc. halbreiche Schliege von der Haufenröstung, 2,94 Proc. arme Schliege, 5,88 Proc. Ofenbrüche, 5,88 Proc. Krätzen und 35,30 Proc. Bleischlacken. Das Schmelzen geschieht in

1) School of Mines Quarterly 1885.

2) Annal. des mines 6 S. 453.

den alten cylindrischen zweiförmigen Ofen von 3,94 Meter Höhe, 95 Centim. Durchmesser oben und 1,28 Meter Durchmesser auf der Sohle. Es gelangen in der Minute etwa 11 Kubikm. Wind von 2 bis 3 Centim. Quecksilberpressung in den Ofen. Der erfolgende Stein enthält 55 bis 65 Grm. güldisches Silber in 100 Kilogrm. (z. B. 28,694 S, 69,639 Fe, 0,571 Cu, Spr. As, 0,039 Ag + Au, 0,300 SiO₂ = 54,644 FeS, 44,731 Fe₂S, 0,715 Cu₂S, = 4 RS + 2 R₂S), die Schlacke, zwischen Bi- und Trisilicat, 50,45 SiO₂, 34,83 FeO, 8,26 CaO, 3,40 Al₂O₃, 0,66 S. — Der in einer Brückner'schen Kugelmühle zerkleinerte und gesiebte Stein wird in mit Blei ausgekleideten quadratischen Holzfässern von 1,05 Meter Seite und 2 Meter Höhe mit Deckel und Rührer mit Schwefelsäure von 20 bis 22° B. behandelt. Der Deckel hat 3 Oeffnungen, einen Trichter zum Füllen des Fasses mit Säure und Stein, eine zweite zur Abführung des Schwefelwasserstoffes und eine dritte mit Wasserverschluss zur zeitweiligen Beseitigung von Schwefelwasserstoff durch Entzünden, wenn man denselben bei Mangel an Schwefligsäure nicht vollständig auf Schwefel ausnutzen kann. Man füllt das Gefäß zunächst fast ganz mit Säure, fügt allmählich in 12 Stunden 400 Kilogrm. Stein hinzu, setzt den Rührer in Bewegung und erhitzt das Gefäß ringsum mit Wasserdampf. Nach 12 Stunden lässt man 6 Stunden ruhen, giesst die Flüssigkeit ab und nimmt den Rückstand heraus, worauf das Gefäß während 6 Stunden wieder gefüllt wird. In 24 Stunden bearbeiten 15 Arbeiter in 6 Gefässen 1600 Kilogrm. Stein bei einem Verbräuche von 1,68 Tonne Säure von 50° B. auf 1 Tonne Stein. Der Stein verliert etwa die Hälfte Eisen und entsprechend Schwefel und lässt 25 Proc. Rückstand mit 180 bis 250 Grm. güldischem Silber in 100 Kilogrm., 3,5 Proc. Kupfer und 36 Proc. Eisen als Fe₂S. Die Eisenvitriollösung wird nach dem Klären und Filtriren zur Krystallisation gebracht. — Zur Entziehung seines Gold- und Silbergehaltes wird der Rückstand mit reichen rohen Erzen, armen in Haufen gerösteten Erzen und bleiischen Produkten auf Reichblei und Kupferstein verschmolzen, welch letzterer noch reich an edlen Metallen ist. Man rechnet 250 Kilogrm. Blei auf 1 Kilogrm. güldisches Silber. Die Beschickung enthielt i. J. 1882: 12,46 Proc. arme geröstete Schliege, 7,47 reichere halbgeröstete Schliege, 0,75 halbreiche Schliege, 1,49 reiche Schliege, 0,38 Tellurerze, 0,05 Bleierze, 17,64 gerösteten Rohstein, 10,33 Bleisteinrückstand, 2 Rückstand vom Behandeln des Kupfersteins mit Schwefelsäure, 2,74 Abstrich, 7,65 Glätte, 1,49 Ofenbrüche, 3,74 Armblei, 7,47 Krätzen und 24,41 Proc. Schlacken von derselben Arbeit. Es erfolgten in 28 Tagen von 440 Tonnen Beschickung 43,70 Tonnen Reichblei, 118,3 Tonnen Stein und 278 Tonnen reiche Schlacken mit 6,200 Hektoliter Holzkohle. Das Reichblei enthält wenigstens 500 Grm. güldisches Silber in 100 Kilogrm.; der Stein 80 bis 90 Grm. güldisches Silber in 100 Kilogrm. (mit nur 1,2 bis 1,4 Proc. Au, während sich im Reichblei 40 bis 50 Proc. davon befinden) bei folgender Zusammensetzung: 25,957 Proc. S, 52,487 Fe, 9,900 Pb, 9,480 Cu, Spr. Zn, Spr. As und Sb, 0,080 Au und Ag, 0,250 SiO₂ = 34,373 Fe₂S, 42,302 FeS, 12,136

Cu_2S , 11,189 $\text{PbS} = 3 \text{R}_2\text{S} + 5 \text{RS}$. Die Schlacken, zwischen Sesqui- und Bisilicaten, enthalten 42,54 SiO_2 , 38,23 FeO , 10,57 CaO , 3,54 Al_2O_3 , 0,34 Pb , 0,98 S und 2 Grm. und mehr güldisches Silber in 100 Kilogrm.; sie kommen theils zum Rohschmelzen, theils zur Verbleiung. — Das Abtreiben des Reichbleies geschieht in Oefen mit elliptischer Sohle von 2,50 und 1,50 Meter Länge und 3 Düsen. 4 Tonnen Reichblei liefern in 36 Stunden 96 Proc. Blicksilber, letzteres mit 42 Proc. Silber und 54 Proc. Gold, welches direkt in die Münzen gelangt. Die bleiischen Produkte werden beim Verbleien zugeschlagen. — Zur Gewinnung des Kupfers behandelt man den Stein wie Rohstein, nur erschwert die Bildung von Bleisulfat den Process. Der kupferreiche Rückstand (z. B. 16,58 Proc. Cu , 26,53 Pb , 14,28 Fe , 16 bis 19 S ; 250 bis 300 Grm. güldisches Silber in 100 Kilogrm. und 120 Grm. Au in 1 Kilogrm. güldischem Silber) wird noch zwei- oder dreimal zur Verbleiung gegeben, bis der Kupfergehalt in dem Stein 20 bis 25 Proc. beträgt. Dieser Kupferstein wird zerkleinert in einem dicken gusseisernen Kessel von 1 Meter Durchmesser eingetragen, mit Schwefelsäure von 66° B. übergossen und erhitzt. Nach 12 Stunden lässt man die Flüssigkeit in ein mit Blei ausgekleidetes Holzgefäss ab, lässt unter Zusatz eines Kupferbleches zur Abscheidung eines etwaigen Silbergehaltes stehen, decantirt die klare Flüssigkeit in Krystallisirgefässe und erhält nach der Krystallisation einen verkäuflichen unreinen Vitriol (17,83 Proc. CuO , 14,63 FeO , 34,99 SO_3 , 33,09 H_2O), welcher sich durch schwaches Glühen, Auslaugen u. s. w. eisenfreier machen lässt. Der Rückstand vom Kupferstein enthält 300 bis 400 Grm. güldisches Silber in 100 Kilogrm., viel Bleisulfat und Kupfer (z. B. 37,97 Proc. Pb , 25,75 Cu , 5,10 Fe , 16,74 S) und wird der Verbleiung übergeben. Die Kupferfällung geschieht durch Eisen in dem von Hauch construirten continuirlichen Rotirapparat¹⁾. Die Gewinnung von Tellur geschieht aus Erzen von Nagyag und Offenbanya mit 1 bis 5 Proc. Tellur nach dem Verfahren von Löwe. Das dabei erfolgende Rohtellur enthält 75 Proc. Tellur, 20 bis 25 Proc. Kupfer, sowie wenig Antimon, Arsen und Eisen. Das im Rückstande bleibende Gold und Silber geht ins Bleischmelzen. Man erhält jährlich bis 100 bis 150 Kilogrm. Rohtellur. Zur Darstellung von Schwefelsäure benutzt man den grössten Theil der Schwefligsäure vom Rösten; 1 Tonne Schlieg gibt 1,32 Tonnen Kammersäure von 50° B. Man producirt jährlich 1000 Tonnen; nur ein kleiner Theil wird auf 66° B. concentrirt, das Meiste braucht man zur Behandlung der Steine. Der bei der Steinextraction gebildete Schwefelwasserstoff wird mit einem Theile der beim Rösten erhaltenen Schwefligsäure nach dem Verfahren von Schaffner und Helbig (J. 1879. 278) zu Schwefel verarbeitet. Der Schwefelwasserstoff gelangt zunächst in einen Sicherheitskasten mit hydraulischem Verschluss, von da in einen Vertheilungsbehälter mit 3 hydraulischen Verschlüssen, einer zum Ein-

1) Vgl. Berg- u. hüttenm. Zeit. 1854 S. 70; 1876 S. 396; 1885.

tritt des Gases, der andere zur Ableitung unter einen Rost behufs Verbrennens und der dritte zur Ableitung des Gases in den Schwefelerzeugungsapparat. Dieser besteht aus 2 Holzthürmen von 0,67 und 0,60 Meter Seite, in welche die Gase unten eintreten, die Schwefligsäure wird mittelst Ventilators eingetrieben. Der neuere der beiden Thürme enthält in Abständen von 0,15 bis 0,25 Meter horizontale Platten, abwechselnd mit Oeffnungen hinten und vorn, auf welchen eine Lösung von Chlorcalcium herabfliesst. Die Schwefligsäure tritt in 1,70 Meter Höhe durch Oeffnungen von 0,44 Meter und 0,20 Meter Durchmesser in den alten und neuen Thurm, der Schwefelwasserstoff in 0,53 Meter Höhe bei 0,33 Meter weiter Oeffnung in den alten und bei 0,32 und 0,18 Meter in den neuen; Höhe des alten Thurmes 10 Meter, des neuen 11,30 Meter. — Ein Theil des Schwefels wird zu Schwefelkohlenstoff verarbeitet. Im Jahre 1882 wurden producirt: 450 Kilogramm güldisches Silber mit 230 Kilogramm Silber und 220 Kilogramm Gold, 1,6 Tonnen Kupfervitriol, 295 Tonnen Eisenvitriol, 652,5 Tonnen Schwefelsäure von 50° B., 7,15 Tonnen Schwefelsäure von 66° B., 17,75 Tonnen Salpetersäure von 36° B., 16 Tonnen Schwefel, 25 Tonnen Schwefelkohlenstoff.

Die von Reynolds angegebene Goldscheidung bespricht F. Gutzkow¹⁾. Die Scheidung des Goldes vom Silber mittelst Schwefelsäure war bekanntlich eine im J. 1802 gemachte Erfindung d'Arcet's. Die verschiedenen Behandlungen, durch welche man dazu gelangte, aus niederhaltigem Scheidegut münzfeines Gold zu erhalten, galten lange als Fabrikgeheimniss. Die wichtigste war die Zerkleinerung des Goldhaltigen Silbers durch Granulation, d. h. durch Eingiessen des geschmolzenen Metalles in Wasser, und die Wiedereinschmelzung und Ueberführung des abgeschiedenen Goldes zu einer an Gold reicheren Legirung behufs einer zweiten Scheidung. Denn die sich in den Lehrbüchern findende, von Pettenkofer erfundene Methode der Schmelzung des Goldes in doppelt schwefelsauren Alkalien hat sich für den Grossbetrieb nie einzubürgern vermocht. Bis zum J. 1865 war man nicht im Stande, aus Silber, welches weniger als ungefähr 25 Proc. Gold enthielt, unmittelbar und in einem Gange mittels Schwefelsäure das Gold in einer Feinheit von mindestens 99 Proc. abzuscheiden. Um diese Zeit versuchte Reynolds die Barren selbst mit kochender Säure zu behandeln. Derselbe Topf konnte jetzt in gleicher Zeit 91 Kilogramm in Barren lösen, früher nur 60 Kilogramm granulirten Silbers; das Gold war 996 fein, früher höchstens 970. Es schied sich ab in schweren, gleichmässig grossen Körnern, während es früher pulverig war und viel Aufmerksamkeit erforderte, um zu verhindern, dass es bei den nachfolgenden Arbeiten nicht in der Silberlösung schweben blieb. Dieses pulverige Gold hielt früher Silbersulfat so hartnäckig zurück, dass ein zweites Auskochen in Säure nöthig war. Jetzt konnte es unmittelbar nach beendigter Lösung des Silbers mit durchlöcherten Löffeln ausgefischt werden.

1) Dingl. polyt. Journ. 255 S. 303.

Quecksilber.

G. Prus¹⁾ macht kurze Bemerkungen über die Quecksilberwerke in Almaden. — S. B. Christy²⁾ beschreibt die Quecksilberwerke von New-Almaden.

Ernst³⁾ entnimmt dem Berichte der Quecksilber-Mining-Company für New-Almaden folgende Angaben. Die Kosten für die Flasche gewonnenen Quecksilbers stellen sich aus folgenden Posten zusammen:

Quecksilberproduktion wie oben	20 420 Flaschen	
	Für 1 Flasche	
	Doll.	Doll.
Löhne der Bergarbeiter	15,223	310 848,89
Löhne der Hüttenarbeiter	2,635	53 820,58
Gesamtlöhne	17,858	364 669,47
Hüttenmaterialien	2,363	48 352,73
Bergbaumaterialien	5,419	110 491,96
Verschiedene Ausgaben und Steuern	1,505	30 735,67
Zusammen		554 249,83
Durchschnittlich für 1 Flasche	27,145	
Hievon ab:		
Einnahmen für Pachtungen u. A.	1,072	21 887,04
Rest	26,073	532 362,79
Hiezu Verlust an Erz bei den Oefen	0,769	15 713,76
Daher	26,842	548 076,55
Von der Erzeugung des Verwaltungsjahres wurden		
13 758 Flaschen verkauft zu Doll. 29,305		403 183,14
5 033 „ consignirt zu „ 28		140 924,—
1 629 „ in Depôt zu „ 28		45 612,—
20 420 Flaschen im Mittel zu Doll. 28,88		589 719,14
Einnahmen für Miethen und Pachtungen		20 658,91
Verschiedene		1 228,13
Gesamteinnahmen		611 606,18
Die Ausgaben betrugen für:		
Bergarbeiterlöhne	Doll. 310 848,89	
Hüttenarbeiterlöhne	„ 53 820,58	
Verschiedene und Steuern	„ 30 735,67	
Materialien für Berg und Hütte	„ 158 844,69	554 249,83
Differenz		57 356,35
Ab Verlust an Erz bei den Oefen		15 713,76
Reineinnahme		41 642,59

Der Bericht enthält auch folgende Uebersichten der californischen Werke, ihrer Produktion und ihres Exportes:

1) Génie civ. 6 S. 332.

2) Engineering Mining Journ. 39 S. *156.

3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 720.

	1883 Flaschen	1884 Flaschen		
Guadalupe	84	1 179 *)	+	1 095
Great Eastern	1 669	332	—	1 337
Great Western	3 869	3 292	—	577
Napa & Aetna.	5 890	4 307	—	1 583
New-Idria	1 606	1 025	—	581
Redington	1 894	881 *)	—	1 013
Sulphur Bank.	2 612	896	—	1 722
Verschiedene	101	7	—	94
	17 725	11 913	—	5 812
New-Almaden	29 000	20 000	—	9 006
Zusammen	46 775	31 913	—	14 812

*) Diese Werke stehen seit Februar 1885 still.

Um Quecksilber von Blei zu reinigen soll es nach A. Pat-
chen (Anm. P. Nr. 314 711) mit einer Lösung von Kupfervitriol be-
handelt werden.

Zink.

Blömeke¹⁾ beschreibt die Blende-, Galmei- und Blei-
glanzaufbereitungsanstalt auf Grube Bleischarley bei Beuthen.

G. Prus²⁾ macht Mittheilungen über die Zinkerzgruben in
Spanien.

Zinkhüttenwerke hat Spanien nur zu Arnao in Asturien,
wo die Zinkerze aus den Provinzen Santander und Guipuzcoa in 22
belgischen Oefen verarbeitet werden. Dieselben lieferten 491 Tonnen
Zink und 212 Tonnen Zinkblech.

Zink vom Schlesischen Verein Georgshütte (I), desgleichen Marke
CH (II), Zink von G. v. Giesche's Erben (III) bezieh. der Hüttenver-
waltung Sagor (IV) enthielten nach L. Schneider und H. Peterson³⁾
auf 100 Theile:

	I	II	III	IV
Blei	1,4483	1,7772	1,1921	0,633
Eisen	0,0280	0,0280	0,0238	0,032
Kadmium	0,0245	—	—	0,054
Kupfer	0,0002	—	0,0002	Spur
Silber.	0,0017	Spur	0,0007	Spur
Arsen	Spur	—	—	—
Antimon	—	Spur	Spur	—
Wismuth	—	—	Spur	—
Schwefel	Spur	0,0020	Spur	Spur

Zur Bestimmung des metallischen Zinks im Zink-
staube befeuchtet M. Liebschütz⁴⁾ die Probe mit Alkohol und über-

1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 503.
2) Engineering Mining Journ. 38 S. 343.
3) Berg- u. hüttenm. Jahrb. 1885 S. 193.
4) Journ. Amer. Chem. Soc. 1885 S. 136.

giesst mit einer warmen Lösung von neutralem Kupfersulfat. Das ausgefällte Kupfer wird ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, der Kupfergehalt durch Titriren mit Cyankalium bestimmt und daraus die Menge des metallischen Zinkes berechnet.

W. H a m p e ¹⁾ empfiehlt zur Trennung des Zinks von Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan die Fällung mit Schwefelwasserstoff in ameisensaurer Lösung. Das gefällte Schwefelzink ist stets frei von Mangan und Aluminium, aber auch von Nickel, Kobalt und Eisen, wenn die Lösung eine genügende Menge freier Ameisensäure enthält (mindestens 15 bis 20 Kubikcentim. Säure von 1,2 spec. Gew. auf 250 bis 500 Kubikcentim. Flüssigkeit) und jene Metalle nicht in zu grossem Ueberschusse vorhanden sind. Andernfalls mengen sich dem Zinkhydrosulfid zuweilen Spuren von fremden Schwefelungen bei, was sich sofort an einer röthlich braunen Färbung des Niederschlages erkennen lässt. Am leichtesten fällt etwas Eisen mit, schwieriger Nickel oder Kobalt. Diese Beimengungen sind quantitativ nur sehr gering. Um sie gänzlich zu beseitigen, löst man den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, übersättigt mit Ammoniak, darauf mit Ameisensäure und fällt nochmals mit Schwefelwasserstoff. Eine solche, durchaus nicht immer nöthige, Wiederholung der Trennung würde der Methode ihre wesentlichsten Vorzüge rauben, wenn man nicht ein Mittel besässe, das Schwefelzink rasch und leicht filtrirbar zu machen. Zu dem Ende leitet man in die heisse Lösung Schwefelwasserstoff; das Schwefelzink fällt als körniger Niederschlag, der sich rasch und klar filtriren und auswaschen lässt. Als Waschflüssigkeit benutzt man Schwefelwasserstoffwasser, dem etwas ameisensaures Ammoniak und Ameisensäure zugesetzt ist. Bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heisse Lösung schlägt sich etwa 1 Milligrm. Schwefelzink an der Glaswand so festhaftend nieder, dass es nachher nicht abgerieben werden kann. Man löst diesen Hauch von Schwefelzink nach dem Ausspülen des Glases in etwas Salpetersäure und vereinigt die Lösung mit derjenigen des Hauptniederschlages, wenn die Fällung wiederholt werden muss. Ist dies nicht nöthig, oder liegt eventuell die zweite Fällung vor, so versetzt man die salpetersaure Lösung jenes Restes von Schwefelzink mit Ammoniak und Schwefelammonium, dann mit Ameisensäure bis zu saurer Reaction und giesst nunmehr alles auf das Filter zu dem bereits ausgewaschenen Niederschlage. Nach dem Trocknen erscheint das Schwefelzink nicht hornartig und spröde, wie das aus essigsaurer Lösung gefällte, sondern mehlig; es lässt sich mithin leicht vom Filter abreiben, ohne dass dabei Verluste durch Verspringen zu befürchten wären.

Zur Gewinnung eines von Nickel freien Schwefelzinkes verdampft Th. M o o r e ²⁾ die Lösung der beiden Metalle bis zur Entfernung des Säureüberschusses, löst in 20 bis 25 Kubikcentim. Wasser und fällt

1) Chem. Zeit. 1885 S. 543.

2) Chemic. News 50 S. 151.

mit Schwefelammonium aus. Der Niederschlag wird unter Erwärmen in Cyankalium gelöst, auf 250 Kubikcentim. verdünnt, nach Zusatz einer Lösung von Natriumacetat mit Essigsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt. Das ausfallende Zinksulfid lässt man absetzen und wäscht mit Natriumacetat und Schwefelwasserstoff haltendem Wasser aus. Das Filtrat wird mit Königswasser zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und das Nickel in bekannter Weise abgeschieden.

G. M. Westmann in Stockholm (*D. R. P. Nr. 31 883) will zur Reduction von Zink- und Eisenerzen einen Regenerativofen verwenden. Zur Gewinnung von Zink füllt man einen der drei Schachtöfen mit Steinen aus geröstetem Zinkerz und Kohlenpulver, zwei andere mit Koks. In dem einen Ofen geschieht dann die Reduction des Erzes durch Gas, welches behufs Erhitzung zuvor durch einen von zwei abwechselnd zu benutzenden Regeneratoren getrieben wird, während inzwischen vom anderen Ofen die aus dem Reductionsofen entweichenden Gase regenerirt, d. h. mit Kohlenstoff wieder gesättigt werden. — Der hierfür vorgeschlagene Ofen ist ebenso wenig einfach, als der früher (J. 1883. 204) für gleichen Zweck angegebene.

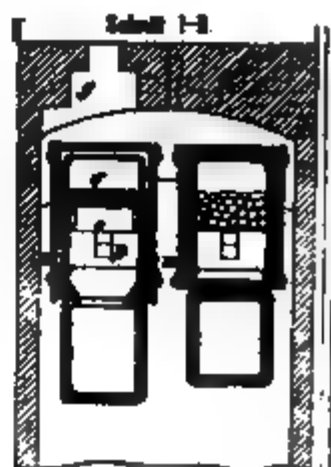
P. Mahler¹⁾ beschreibt die Blenderöstöfen von Haas (J. 1883. 262) u. A. (J. 1884. 220 u. 269).

In England, namentlich in Swansea, wird jetzt das englische Verfahren der Zinkherstellung durch belgische Zinköfen ersetzt²⁾.

L. Kleemann in Myslowitz (*D. R. P. Nr. 28 596) hat seine Vorlage an Zinkdestilliröfen, um das Entweichen der Destillationsprodukte an der Vorderseite des Ofens zu verhindern, dahin geändert, dass der Kasten *b* (Fig. 37 u. 38) durch eine lose Kapelle *s* oben ganz

Fig. 37.

Fig. 38.



geschlossen ist. Der Rost mit der Aufschüttung ist in ein hinzugekommenes Rostbehältniss *p* verlegt und die Hinterwand von *b* zur Ver-

1) Annal. des mines 7 S. *512.

2) Wagner-Fischer: Chemische Technologie 12. Aufl. S. 83.

bindung von *p* mit *b* weggelassen worden. Die Zinkdämpfe kommen hiernach erst in *p* unter den Rost, um nach dem Durchziehen der darüber ausgebreiteten Aufschüttung bei *q* nach *g* und *k* zu entweichen. Zur Auflage des Rostes ist vorn eine Eisenschiene *h* querüber mit den Enden in die Wände von *p* gelegt und hinten entweder dieselbe Einrichtung getroffen, oder wie auf der Zeichnung die Hinterwand von *p* mit einem Vorsprunge versehen. Der Kasten *b* ist zwischen zwei durch Bänder *w* und *z* zu einem Gestelle *r* verbundenen Platten, welche mittels daran befestigter und mit Thon verstrichener Rahmen *u* zugleich die Seitenwände von *b* bilden, hergestellt; die bereits erwähnte lose Decke *s* und ein Vorsetzer *t* bilden die beiden anderen Kastenbestandtheile. Diese, wie gewöhnlich vor den Muffelräumen abgenommen, geben vorn zwischen den Platten den Raum zum Zutritte für das Abwerfen der Aufschüttung, die Reinigung des Rostes und zugleich für den Abzug der Muffelraumgase von der Vorlage *a* nach *g* und *k* frei. Die an den Platten von *r* sitzenden Rahmen *u* sind aus Winkeleisen gedacht und dienen noch dazu, dass davon die vorderen Seiten zum genauen Anlegen des Vorsetzers *t*, die oberen zur Führung und stets gleichen Lage von *s* und die hinteren zum genauen Anschluss von *p* an *b* dienen. Zu letzterem tragen die Bügel *z* auch bei, welche mit den Enden der Seitenplatten gleichsam einen Muff bilden, in welchen *p* mit seinem vorderen Theile eingeschoben wird. Um endlich die Platten von *r* oben vor möglichem Angriffe von der Flamme der bei *q* entweichenden Gase zu schützen, werden Thonplatten *l* über *s* an die Seiten gestellt.

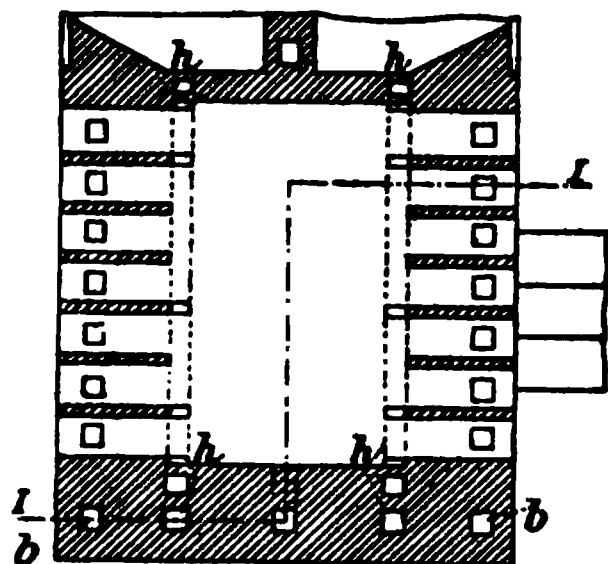
Bei der Anlage zur Vermeidung von Rauch bei Zinköfen von R. Lorenz in Beuthen (*D. R. P. Nr. 32 856) ist, wie aus Fig. 39 u. 40 zu ersehen, über den Vorlagen der Zinkdestillirröhren ein an der Längsseite des Ofens sich hinziehender Kanal *a* angeordnet. Die damit

Fig. 39.

verbundenen senkrechten Kanäle *b* münden in Condensationskammern *d*, welche unten im Bodenmauerwerk des Ofens ausgespart sind und durch

Zwischenmauern mit Oeffnungen die niedergehenden Zinkdämpfe, den Staub und Rauch nöthigen, einen längeren Weg zu machen, ehe sie durch den mit der letzten Kammertheilung verbundenen Kanal *e* in den unter allen Oefen herführenden gemeinschaftlichen Abzug *f* für Feuer-gase nach der Esse geleitet werden. Vorher haben Staub und alle

Fig. 40.



sonstigen lästigen Beimengungen in den Condensationskammern *d* Gelegenheit gehabt, sich niederzuschlagen und anzuhäufen, von wo sie von Zeit zu Zeit entleert werden können. Die aus dem Ofen entweichenden Feuer-gase gehen durch die Kanäle *h* nieder und münden in der Nähe der aus den Condensationskammern *d* kommenden Dämpfe ebenfalls in den gemeinschaftlichen Kanal *f*, wo sie sich mischen, angeblich gegenseitig entzünden und verzehren. Mittels der Schieber *c* kann man den Abzug der

Dämpfe und Gase derart regeln, dass die Hüttenhalle und deren Umgebung stets fast frei von Rauch, Dampf und Staub bleiben. Selbst die aus dem Innern der Muffeln entweichenden letzten Dämpfe können durch die Abzugsröhren *k*, welche in den Kanal *a* einmünden, abgeführt werden. Besonders wichtig beim Entleeren der Muffeln soll der Schieber *s* sein.

Behufs Abscheidung des Eisens und Einfachschwefeleisens aus Zinkrückständen werden diese nach E. Glatzel in Breslau (D. R. P. Nr. 31 531) zunächst in Tiegeln eingeschmolzen. Der entstandene Regulus wird sodann zerkleinert und der Einwirkung einer magnetischen Maschine ausgesetzt, welche das Eisen ausscheidet. Bei besonders unreinen Rückständen kann der magnetischen Aufbereitung auch eine mechanische mittels Sieben und Setzmaschinen vorausgehen.

Nach M. Kiliani in München (D. R. P. Nr. 29 900 u. 32 864) kann bei der Zinkgewinnung durch Elektrolyse das aus metallischem Zink oder Zinkoxyd bestehende Rohmaterial, statt mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, auch mit Aetznatron oder Aetzkali in Lösung gebracht und die dadurch erhaltene Lösung von Zinkoxydnatron bezieh. Zinkoxydkali unter Verwendung von Eisenanoden elektrolysiert werden (J. 1884. 234).

Zur Herstellung von reinem Zink durch Elektrolyse macht R. P. Herrmann in Berlin (D. R. P. Nr. 33 107) den kaum neu zu nennenden Vorschlag, Rohzink als Anode in das Bad eines Zinkdoppelsalzes zu hängen unter Verwendung von Zinkblech als Kathode (vgl. S. 116).

Zur Herstellung von Metallen schlagen E. und A. Cowles in Cleveland, Ohio (Am. P. Nr. 319 795 und 324 658, auch D. R. P.

Nr. 33672) vor, durch die mit Kohle gemischten Erze einen elektrischen Strom zu leiten, welcher einen Theil der Reductionsarbeit und die erforderliche Wärme geben soll. Zur Herstellung von Legirungen kann eines der Metalle als Anode eingeführt werden. Der Vorschlag ist kaum neu zu nennen (vgl. J. 1881. 126).

Zinn.

Bei Larout in der Nähe von Penang sind vor einiger Zeit neue Zinnlager aufgefunden worden, welche eifrig ausgebeutet werden ¹⁾. Die Fundstelle liegt in einer grossen tiefen Schlucht, aus welcher der zinnhaltige graue Sand von Tausenden chinesischer Kulis zu Tage gefördert wird. Die Gewinnung geschieht mittels Tagebaues und ebenso einfach ist die Aufbereitung, indem der zinnhaltige Sand in hölzernen Rinnen durch Ueberleiten von Wasser ausgewaschen wird. Das sich sammelnde schwerere Zinn wird ausgeschlagen und in Lehmöfen verhüttet (vgl. J. 1884. 237).

Die Zinnerzvorkommen von Black Hills berechtigen nach Bailey ²⁾ zu der Hoffnung, dass die Vereinigten Staaten bald nicht nur ihren eignen Bedarf an Zinn decken, sondern sogar solches ausführen können. Die Gänge erreichen eine Mächtigkeit über 15 Meter und sind viel reicher als die von Cornwall, woselbst sich die Baue bereits in bedeutenden Tiefen bewegen, während in den Black Hills Tagbauarbeiten eingeleitet werden. Das Seifenzinnerz, welches bis 50 Proc. Zinn enthält, ist in so grossen Mengen vorhanden, dass es allein für wenigstens 20 Jahre den Bedarf deckt. Die wichtigsten Aufschlüsse sind dermalen jene vom Nigger Hill. — W. P. Blake ³⁾ bespricht dieselben Zinnerzvorkommen.

In Neu Süd-Wales, Australien, ist besonders der Distrikt von Neu-England eine ergiebige Quelle für Zinnerze ⁴⁾.

Zur Untersuchung von Zinnhärtlingen, welche neben Zinn Antimon, Arsen, Molybdän, Wolfram, Blei, Eisen, Aluminium, Chrom u. dgl. enthielten, wurden nach R. Fresenius ⁵⁾ etwa 3 Grm. möglichst fein zerstoßen mit Königswasser in der Wärme behandelt. Der weissliche Rückstand wurde nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrirt und mit Ammoniumnitrat enthaltendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, nach dem Veraschen des Filters mit Schwefelleber geschmolzen und die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Die Königswasserlösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und längere Zeit mit überschüssigem Schwefelnatrium warm behandelt. Der schwarze Niederschlag wurde

1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 259.

2) Iron 24 S. 154.

3) Trans. Amer. Inst. Min. Engin. 1885; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 302.

4) Iron 25 S. 284.

5) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 412.

wiederholt mit Schwefelnatriumlösung ausgezogen, die gesammten Filtrate mit der oben erwähnten, beim Schmelzen des Rückstandes erhaltenen Sulfosalzlösung vereinigt und mit Salzsäure angesäuert. — Der Niederschlag, welcher neben Zinn, Arsen und Antimon Wolfram und Molybdän enthielt, wurde mit Bromsalzsäure behandelt; es blieb hierbei Wolframsäure in erheblicher Menge zurück, welche durch Filtration und Auswaschen von der Lösung getrennt wurde. Um weiter, ohne einen Verlust durch Verflüchtigen von Zinnchlorid befürchten zu müssen, die durch hinzugekommene Waschwasser verdünnte Flüssigkeit concentriren und die freie Säure grossentheils entfernen zu können, wurde die Lösung mit einigen Gramm Chlorkalium versetzt und auf dem Wasserbade eingengt. Da aber während des Abdampfens sich weitere Mengen von Wolframsäure ausschieden, musste die concentrirte Lösung nochmals filtrirt werden; sie wurde dann in bekannter Weise mit salpetersaurem Ammon gefällt. — Die beim Behandeln mit Bromsalzsäure zurückgebliebene und beim Abdampfen ausgeschiedene Wolframsäure wurde auf Zink geprüft, indem sie mit der 5fachen Menge Cyankalium zusammengeschmolzen und die Schmelze mit Wasser aufgenommen wurde, wobei man etwa vorhandenes Zinn als Metall erhielt, während die Wolframsäure in die Lösung überging. Der mit salpetersaurem Ammon gefällte Niederschlag wurde weiter zur Entfernung etwaiger Wolframsäure und der Molybdänsäure nach dem Abfiltriren und Auswaschen gleichfalls, wie eben beschrieben, mit Cyankalium geschmolzen. Die Schmelze hinterliess beim Behandeln mit Wasser einerseits metallisches Zinn und andererseits, von dem angegriffenen Tiegel herrührend, ein mit Porzellantrümmern untermischtes graues Pulver, welches wiederholt mit Cyankalium umgeschmolzen wurde. Die Zinnkügelchen wurden durch Auslesen und Abschlämmen von dem noch verbliebenen grauen Pulver und dem Porzellantrümmern befreit. Das so erhaltene Pulver, sowie etwa aus der Wolframsäure erhaltenes unreines Zinn wurden aufs Neue mit Schwefelleber geschmolzen, die Schmelze mit Wasser behandelt, die Lösung filtrirt und mit Schwefelsäure angesäuert. Die gefällten Schwefelmetalle wurden weiter getrocknet, in ein Porzellanschiffchen gebracht und im Wasserstoffstrome erhitzt, wobei Schwefel mit etwas Schwefelarsen sich verflüchtigte. Der nun sich ergebende Rückstand wurde bei Luftzutritt erhitzt, mit Cyankalium geschmolzen und hinterliess dann nach dem Lösen in Wasser noch eine geringe Menge metallisches Zinn, welche mit der Hauptmenge vereinigt, bei 100° getrocknet und gewogen wurde. Die darin noch vorhandenen geringen Mengen von Kieselsäure, Antimon und Arsen wurden durch Lösen des Zinnes in Salzsäure bestimmt, wobei sie entweder ungelöst zurückblieben, oder als Wasserstoffverbindungen entwichen und in Silberlösung aufgefangen wurden. Nach Abzug der so gefundenen Verunreinigungen ergab sich der Gehalt an reinem Zinn.

Th. H. Johns in London (*D. R. P. Nr. 29 722) empfiehlt ein S-förmiges Verzinnungsbad.

Um Metallflächen zum Verzinnen vorzubereiten, werden sie nach A. Gutensohn in London (D. R. P. Nr. 32 090) durch eine Lösung von Harz in Salzsäure und Glycerin, mit oder ohne Salmiak hindurchgezogen.

Um Gusseisen zum Verzinnen geeignet zu machen, wollen Gebr. Glöckner in Tschirndorf (D. R. P. Nr. 33 629) dem flüssigen Eisen 1.5 Proc. Zinn zusetzen.

Nach A. Lambotte in Brüssel (D. R. P. Nr. 32 517) werden Weissblechabfälle und sonstige Zinn haltige Rückstände mit verdünntem Chlorgas bei einer Temperatur behandelt, welche über dem Siedepunkte des Zinnchlorides liegt, damit dasselbe sofort nach seiner Bildung als Dampf fortgeführt wird, während es sonst, wenn es als Flüssigkeit mit den Rückständen in Berührung bleibt, unter Reduction zu Zinnchlorür die Bildung von Eisenchlorür veranlasst. Die Zinnchlorid-dämpfe werden durch Dampf oder Berührung mit feucht gehaltenen Flächen in geräumigen Condensationskammern niedergeschlagen oder von Zinnchloridlösung von mittlerer Concentration aufgenommen.

Um bei der Entzinnung und Entzinkung von Metallabfällen Ammoniak zu gewinnen, wendet F. A. Reinecken in Ellen (D. R. P. Nr. 30 254) als Oxydationsmittel in den dicht verschliessbaren Apparaten Salpeter an, welcher bei seiner Einwirkung auf Zinn Sauerstoff abgibt und dabei in Aetzalkali und Ammoniak zerfällt. Der Process geht nach folgender Formel vor sich: $4\text{Sn} + 6\text{NaHO} + 2\text{NaNO}_3 = 4\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 2\text{NH}_3$. Das Ammoniak wird in passender Weise verdichtet. Bei der Weiterverarbeitung der in angegebener Weise entzinnten Weissblechabfälle hat sich herausgestellt, dass dieselben wegen ihres noch vorhandenen Zinngehaltes nicht im Schweissofen verwendet werden können. Zur Entfernung dieser letzten Zinnreste sollen die Abfälle nun mit einer Lösung von Eisenchlorid und verdünnter Salzsäure behandelt werden. Aus der erhaltenen Lauge kann das Zinn durch Einhängen von Zink gefällt werden (J. 1883. 230; 1884. 250).

J. Smith¹⁾ verwendet zum Entzinnen von Weissblechabfällen durch Elektrolyse verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt. Als Kathoden benutzt er Kupferplatten. Die Anoden bilden die in den Elektrolyt eintauchenden Abfälle. Die Abfälle enthielten von 3 bis 9 Proc. Zinn. Der Apparat wurde für Verarbeitung von 6 Tonnen Abfälle in der Woche construirt und zwar so, dass täglich zwei Füllungen gemacht wurden. Das vom Zinn befreite Eisen benutzte man zur Darstellung von Eisenvitriol. Das Zinn selbst verwandelt man durch Behandeln mit Salzsäure in Chlorzinn²⁾. Als Elektrizitätserzeuger benutzt man eine Dynamomaschine von Siemens und Halske in Berlin, welche bei einem Verbrauche von 7 Pferdest. einen Strom von 240 Ampère

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 312.

2) Das gleiche Verfahren wird schon seit mehreren Jahren von einer Berliner Fabrik im grossen Maassstabe ausgeführt. F.

bei einer elektromotorischen Kraft von 15 Volt abgab. Es wurden im Ganzen 8 Bäder (150 Centim. \times 70 Centim. \times 100 Centim.) verwendet, von denen je vier durch Theilung eines 3 Meter langen und 1,5 Meter breiten Holzbottiches hergestellt wurden. Die Bäder selbst waren mit Kautschuk ausgekleidet. Die als Anoden dienenden Abfälle wurden in Holzkörbe verpackt und mit Hilfe von Flaschenzügen in die Bäder versenkt. Die als Kathoden dienenden verzinnnten Kupferplatten (120 Centim. \times 95 Centim. \times 1,5 Millim.) wurden in Entfernung von etwa 10 Centim. auf beiden Seiten der Anoden in senkrechter Lage angebracht. Dieselben waren mit an der Decke befestigten Rollen verbunden, um das Herausheben aus dem Bade zu erleichtern. Der Elektrolyt wurde durch Verdünnen von Schwefelsäure von 60° B. mit etwa 9 Vol. Wasser hergestellt. Schwefelsäure war nicht nur wegen ihres hohen Leitungsvermögens für Elektrizität, sondern auch weil die Flüssigkeit nachher zur Eisenvitrioldarstellung verwendet werden konnte, als Elektrolyt sehr geeignet. Um einen möglichst guten Umlauf des Elektrolyten zu erhalten, wurden die Anoden durch Verbindung mit Excenter auf einer Achse beständig auf und ab bewegt. So lange die Flüssigkeit im Bade sehr sauer war, schied sich das Zinn in schwammiger Form ab; nachher aber wurde es mehr pulverig und sogar krystallinisch. Es war reiner als gewöhnliches Handelszinn und löste sich viel besser in Säuren als granulirtes Zinn. Theoretisch sollten 240 Ampère in 8 in einer Reihe angeordneten Bädern stündlich 4,25 Kilogrm. Zinn abscheiden. In Wirklichkeit wurde aber nicht mehr als die Hälfte erhalten, weil, sobald das Zinn von der Oberfläche des Eisens entfernt ist, ein Theil des Stromes Eisen auflöst; dieses führte zu einer Anhäufung von Eisenvitriol in den Bädern, so dass ungefähr alle 7 Wochen die Flüssigkeit in denselben erneuert werden musste. Der Gehalt des Elektrolytes an Eisensulfat war sehr verschieden bei den einzelnen Bädern, der Zinngehalt dagegen sehr gleichmässig und betrug 1,5 Grm. in 1 Liter. Wenn mit der Zinnabscheidung fortgefahren wurde, bis alle Säure gesättigt war, bildete sich Eisenoxydhydrat. Der Preis der Eisenabfälle betrug an dem Ausführungsorte nur 2 Mark für 1 Tonne. 1 Heizer und 2 bis 3 Arbeiter waren genügend, um 3 Tonnen Abfälle zu verarbeiten; dabei wurde durchschnittlich 150 Kilogrm. Zinn im Werthe von etwa 156 Mark für 100 Kilogrm. gewonnen. Hierzu kam noch der vom Eisensulfate erzielte Gewinn.

A. P. Price in London (Engl. P. 1884 Nr. 2119) will zur elektrolytischen Entzinnung Natronlauge als Bad verwenden.

Sonstige Metalle.

H. F. Keller¹⁾ untersuchte ein neues Wismuth-Silbererz von Leadville:

1) Engineering Mining Journ. 40 S. 20.

Blei	44,8 Proc.
Silber	5,7
Wismuth	34,0
Schwefel	15,5

entsprechend der Formel $3(\text{Pb} \cdot \text{Ag}_2)\text{Bi}_2\text{S}_6$, somit eine Abart des Kobellites $\text{Pb}_3(\text{Bi} \cdot \text{Sb})_2\text{S}_6$. — König untersuchte drei ähnliche Mineralien aus Colorado, Cosalit: $\text{R}_2\text{Bi}_2\text{S}_8$ (I), Alaskait: $\text{R}\text{Bi}_2\text{S}_4$ (II) und Beegerit $\text{R}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$ (III).

	I	II	III
Wismuth	43,54	53,39	19,35
Blei	26,77	12,02	45,87
Silber	1,35	7,80	9,98
Kupfer	8,22	4,16	—
Schwefel	16,54	17,04	13,37
Zink	—	0,34	—

J. O. Braithwaite¹⁾ fand in käuflichen Wismuthsalzen 0,05 bis 0,076 Proc. Tellur (vgl. Wismuthverbindungen).

Zur elektrolytischen Bestimmung des Wismuthes empfiehlt H. W. Thomas²⁾ die Verwendung einer schwachsauren Sulfat- oder Citratlösung.

Aus Japan kommen seit einiger Zeit ausserordentlich grosse Krystalle von Antimonglanz, von einem etwa 0,3 Meter mächtigen, in krystallinischen Schiefen aufsetzenden Gange, der mit derbem Erze erfüllt ist und in Drusen die erwähnten Krystalle führt. Der Bergbau ist schon seit Langem im Betriebe, und zwar bei Ichinokawa bei Saijo, Provinz Iyo, auf der Insel Shikoku³⁾.

Zur Bestimmung von Antimon in Erzen und Schlacken stellt G. F. Dougherty⁴⁾ durch Reduction mit Holzkohle oder Weinstein, bei Gegenwart von Schwefel mit Cyankalium und Natriumcarbonat zunächst einen Regulus her. Derselbe wird mit verdünnter Salpetersäure gekocht, der Rückstand geglüht und als Sb_2O_4 gewogen.

In Neu-Südwaies, Australien, findet sich Platin in Alluvionen mit Gold, und zwar am Shoalhaven Fluss (Ophir Golddistrikt), am Calton-Hügel (in den Hunter- und Macleay-Distrikten). Es kommt hier in kleinen Körnern vor, am Wiseman-Bache jedoch fand man ein 268 Grm. schweres Stück. Kleine Mengen wurden auch an der Seeküste nahe dem Richmondflusse beobachtet⁵⁾.

Nach A. Köppen⁶⁾ wurde im Ural das Platin zuerst im J. 1819 im Bezirke der Hütte von Newjansk entdeckt; doch begann die Ausbeute desselben eigentlich erst 1825, als im Bezirke der Hütte Nishne-Tagilsk eine reiche Platinseife gefunden wurde. Seitdem stieg die Menge des

1) Amer. Drugg. 1884 Nr. 5.

2) Amer. chem. Journ. 5 S. 114.

3) Woda, Sitzungsber. naturf. Freunde 1885 S. 79.

4) Chemic. News 50 S. 278.

5) Iron 25 S. 255.

6) Russische Revue; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 68.

jährlich gewonnenen Platins rasch. Beim Tode Alexanders I., welcher überhaupt den ersten Anstoss zur grösseren Entwicklung der Gewinnung von Edelmetallen in Russland gegeben, im J. 1825, betrug die Ausbeute schon 10 Pud (1 Pud gleich 16,38 Kilogramm.), im J. 1830 106 Pud und im J. 1845 erreichte sie ihren Höhepunkt mit $213\frac{3}{4}$ Pud. Diese ausserordentliche Höhe der Produktion zu Anfang der 40er Jahre war durch die damalige Einführung der Platinmünzen bedingt und fiel sogleich als das Prägen solcher Münzen eingestellt wurde. — Wie vor 60 Jahren, so concentrirt sich auch heute noch die Platinproduktion auf den Goroblagodatski'schen Bezirk und die Nishne-Tagilsk'schen Fabriken. Zwar wurden im J. 1825 im südlichen Ural, im Slatausischen Bezirke ebenfalls Platin-körner gefunden, zur Zeit ist dort aber die Gewinnung ganz eingestellt. — Die Platinausbeute nach dem J. 1870 ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

1870	118 Pud.	1876	96 Pud.
1871	125	1877	105
1872	93	1878	126
1873	96	1879	138
1874	122	1880	179
1875	94	1881	182

Von den im J. 1881 gewonnenen 182 Pud Platin kommen auf Nishne-Tagilsk 75, Kresto-Wosdwishensk 27, Werchoturusk 46 und mit Gold gemischt 32, und auf den Bogoslaw'schen Bezirk im nördlichen Ural 23 Pud.

W. Halberstadt¹⁾ bestimmte das Atomgewicht des Platins zu 194,58.

Th. Wilm²⁾ gibt Beiträge zur Analyse von Platinerz. Obgleich wir für die Gewinnung und Scheidung von reinem Platin aus seinen Erzen für technische Zwecke schon seit geraumer Zeit ein recht gutes Verfahren besitzen, deren Princip sich bekanntlich auf eine von Claus gemachte Beobachtung stützt, nach welcher sich die Chloride einiger Platinmetalle durch Kochen mit Natronlauge leicht in durch Chlorammonium nicht fällbare niedere Chlorüre überführen lassen, eine Reaction, welche das Platinchlorid nicht oder unvergleichlich schwieriger erleidet, fehlt dennoch eine praktische und dabei genaue analytische Methode, sowohl für die Bestimmung des Platins allein, als was für technische Zwecke ebenso wichtig wäre, für die des Gesamtgehaltes edler Metalle, soweit sie durch Königswasser mit Hinterlassung von Osmiridium und Bergart in Lösung gehen. Leider kann auch der eben angedeutete Weg zur Scheidung durch Kochen der Erzlösung mit Natronlauge keinen Anspruch auf analytische Genauigkeit machen, da wir kein Kennzeichen für die vollständige Umwandlung der Chloride, mit Ausnahme des Platinchlorids, in Sesquichloride besitzen; das Kochen mit Natronlauge, von welchem immer ein Ueberschuss genommen werden muss, wenn die Umwandlung voll-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2962.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2536.

ständig erfolgen soll, kann ferner leicht zu weit ausgedehnt werden, wodurch auch wechselnde Mengen von Platinchlorid zu Chlorür reducirt werden und als solche nicht durch Chlorammonium fällbar in der Mutterlauge bei den anderen Metallen verbleiben; aber die Gewinnung oder Bestimmung derselben, wenn sie überhaupt möglich, wird um so schwieriger, als das Mengenverhältniss des Platins zu den anderen Metallen ein ganz anderes geworden ist; aus solchen Gemengen wäre eine neue Scheidung etwa auf demselben Wege unausführbar in Folge von Massenwirkung und der Eigenthümlichkeit der Platinmetalle, unter gewissen Umständen und Mischungsverhältnissen gegen Reagentien ein verschiedenes Verhalten zu zeigen. Handelt es sich um reineres Werkplatin, wie bei der Verarbeitung alter Münzen, Blech, Draht und Abfälle, so lässt sich das Platin nach obigem Verfahren sehr vollständig und rein gewinnen und fast auch sicher bestimmen, weil andere Metalle in geringer Menge, unedle dagegen so gut wie gar nicht vorhanden sind; bei der Prüfung der Erze selbst auf ihren Gehalt, sei es an Platin allein oder an Edelmetall allgemein, ist dagegen eine Trennung in Gruppen nach dem bekannten systematischen Gang der Analyse nicht durchführbar, insofern keines der Gruppenreagentien die edlen Metalle (mit Ausnahme vielleicht des Platins) vollständig fällt. Die Fällungen mit Schwefelwasserstoff geschahen stets in heisser, saurer Lösung und unter wiederholtem, anhaltenden Behandeln mit dem Gas. Obgleich die Flüssigkeit nachher vollkommen entfärbt ist, bleiben dennoch namentlich Rhodium und etwas Iridium, sowie Spuren der übrigen Platinmetalle ungefällt; durch Concentriren des Filtrates und zeitweisen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser gelingt es noch, einen Theil derselben auszuscheiden. Nach der Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlags mit gelbem Schwefelammonium bleibt immer ein bedeutender Theil der Platinmetalle ungelöst; nur Schwefelpalladium löst sich am leichtesten in Schwefelammonium auf und mit ihm zugleich Schwefelkupfer in so beträchtlichen Mengen, wie es bei Abwesenheit von Platinmetallen niemals nachzuweisen ist. Eisen wird jedes Mal von den Platinmetallsulfiden mitgerissen und lässt sich aus dem Niederschlag nicht durch Ausziehen mit Säuren entfernen. — Im Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag fallen Ammoniak mit Schwefelammonium ausser allem Eisen, Aluminium und Spuren von Nickel, sämmtliches vorher durch Schwefelwasserstoff nicht niedergeschlagenes Rhodium. Behandelt man diesen Niederschlag, wie bei der Trennung von Nickel und Kobalt von den übrigen Metallen der dritten und vierten Gruppe mit verdünnter Salzsäure, so bleibt stets ein beträchtlicher, schwarzer, unlöslicher Rückstand nach, welcher Rhodium mit Eisen in sehr fester Verbindung enthält neben Spuren von Nickel, dessen Nachweisung aber neben diesen Metallen sehr schwer ist. Kobalt war niemals zu finden. Das Filtrat vom Schwefelammoniumniederschlag scheint auch noch Spuren eines Platinmetalles zu enthalten. — Die Erkennung der verschiedenen Platinmetalle (eine Trennung ist bei den meist kleinen Mengen nicht ausführbar) gelingt am besten auf Grund der äusseren Eigenschaften ihrer Doppel-

salze, welche aus der concentrirten Lösung in Königswasser durch Chlorammonium ausgeschieden werden. Die aus den Niederschlägen durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erhaltenen, mit Wasserstoff reducirten, in Königswasser unlöslichen Metallgemenge werden, mit wenig Chlornatrium gemischt, im Strome feuchten Chlorgases unter Erwärmen aufgeschlossen, die wässrige Lösung der entstandenen Natriumdoppelsalze concentrirt, zur Oxydation mit Königswasser erwärmt und kalt mit Chlorammonium versetzt. Das Mikroskop gibt dann das einzige untrügliche Mittel ab, kleine Mengen von Platin, Iridium, Rhodium und Palladium zu erkennen. In allen Fällen konnte z. B. das Rhodium in dem in verdünnter Salzsäure unlöslichen Theil des Schwefelammoniumniederschlags, neben viel Eisen und wenig Nickel, die äusserst fest mit ihm verbunden sind, auf die angegebene Weise unzweifelhaft an der charakteristischen sechs- oder dreieckigen Form der tafelförmigen, himbeerrothen Krystalle nachgewiesen werden. Ein solches aus Rhodium und Eisen bestehendes, mit Wasserstoff aus den Schwefelverbindungen reducirtes Gemenge ist deutlich magnetisch. Merkwürdiger Weise gehen in den Schwefelwasserstoffniederschlag aus stark saurer Lösung auch erhebliche Mengen von Baryt. — Bezügliche Versuche ergaben ferner, dass auch bei der Elektrolyse stark saurer Lösungen die edlen Metalle nicht von den unedlen getrennt werden können. Eisen und Kupfer werden zugleich mit den Platinmetallen am Pol abgeschieden und zwar in so inniger Verbindung mit letzteren, dass selbst heisse, concentrirte Salpetersäure nichts aus denselben auszieht. Die Flüssigkeit wird in dem Maasse, als sich die Metalle am negativen Pol abscheiden, nicht farblos, wie man erwarten sollte, sondern immer intensiver roth, und bleibt weinroth gefärbt, wenn sich, wie die Wägung ergibt, schliesslich so viel Metall ausgeschieden hat, als nach Maassgabe der übrigen Analysen überhaupt erwartet werden kann. Wie die genauere Untersuchung der zu verschiedenen Zeiten während der Elektrolyse erfolgten metallischen Niederschläge ergeben hat, scheint die Ausscheidung der einzelnen Bestandtheile der Erzlösung sehr ungleichmässig schnell vor sich zu gehen; sie folgen sich vielmehr, wahrscheinlich entsprechend ihrer relativen Gewichtsmenge im Erz, der Reihe nach, so zwar, dass die ersten am Pol abgeschiedenen Antheile etwa 70 bis 80 Proc. der ganzen Menge an edlen Metallen reines Platin bilden, dem aber dennoch Kupfer und Eisen beigemengt sind; denn löst man die vom Pol abgeblätterten Metalltheile aus der ersten Periode der Operation in Königswasser und fällt mit Salmiak, so erhält man einen ausserordentlich rein gelben, hellen Niederschlag von Platinsalmiak, wie er nur aus ganz reinem Platin gewonnen werden kann: die über dem Platinsalmiak stehende klare Flüssigkeit enthält grosse Mengen von Eisen und Kupfer. Elektrolysirt man die Lösung weiter und prüft auf dieselbe Weise die nun zur Abscheidung gelangenden Metalle, so zeigt sich schon zum Theil an ihrer nur theilweisen Löslichkeit in Königswasser, als auch an der stark rothen Färbung des gelösten Theils durch Salmiak, dass in dem letzten Stadium der Elektrolyse hauptsächlich

die das Platin begleitenden Metalle niedergeschlagen werden, was überdies weit langsamer geschieht, als mit den ersten, fast nur reines Platin enthaltenden Mengen. Trotz sehr langer Einwirkung des Stromes gelingt es nicht, die Lösung gänzlich zu entfärben, und in der That enthielt diese, wie auch die röthliche Färbung anzeigte, Iridium neben noch einem stark tingirenden Metalle, möglicherweise Ruthenium. — Darnach erscheint es nicht unmöglich, vielleicht eine Trennung der Platinmetalle mit Hülfe des Stroms in ähnlicher Weise im grossen Maassstabe zur schnellen und leichten Gewinnung von sehr reinem Platin zu bewirken, da die Beimengungen von Eisen und Kupfer zum elektrolytisch ausgeschiedenen Platin bei dem darauffolgenden Schmelzen im Kalktiegel vor dem Knallgasgebläse verschlackt werden und nicht in das edle Metall eingehen.

Iridium findet sich nach N. W. Perry¹⁾ als Osmiumiridium, welches neben etwa 75 Proc. Iridium 20 Proc. Osmium und sonstige Platinmetalle enthält, namentlich in den Gold führenden Sanden Californiens. Das nach Holland mit Phosphor geschmolzene und durch Glühen im Kalktiegel entphosphorte Iridium wird zu Federspitzen, Schneiden für analytische Wagen, negative Elektroden für Bogenlampen, Löthrohrspitzen und dgl. verwendet (J. 1882. 177)²⁾.

Zur Herstellung von Natrium will S. G. Thomas (Engl. P. 1884 Nr. 6367) durch das Gemisch von Soda und Kohle in mit Kalk oder Magnesia gefütterten Gefässen einen Strom von stark erhitztem Wassergas leiten. Angeblich brauchen dann die Gefässe nicht von aussen geheizt zu werden.

Metalllegierungen und schützende Ueberzüge auf Metalle.

D. Mazzotto³⁾ bestimmte die Wärmetönungen bei der Bildung von Legierungen. Er schmolz in einem Gefäss ein Metall, brachte in einem unten verschlossenen Glasrohr in dieses ein zweites Metall, erhitzte das Ganze bis zu einer Temperatur, bei der beide Metalle geschmolzen waren, zerdrückte nun das Glasrohr und bestimmte an einem Thermometer die Temperaturerhöhung oder -erniedrigung. Folgende Tabelle (S. 180) enthält die gefundenen Resultate, dabei bedeutet (+) eine entwickelte, oder (—) eine absorbirte Wärmemenge, wenn 1 Grm. des Metalles, dessen Zeichen im Kopf steht, sich mit dem in der ersten Kolumne angegebenen Gewicht des anderen mischt.

R. Pearce⁴⁾ bespricht die Krystallisation von Legierungen. Aus Gemengen von Gold und Silber erhielt er z. B. Krystalle, deren Zusammensetzung den Formeln AuAg, Au₃Ag und Au₄Ag entsprach.

1) Chemic. News 51 S. 1.

2) Vgl. Bullet. Soc. d'Encouragem. 12 S. 275.

3) Rend. R. Inst. Lomb. 1884 S. 19.

4) Engineering Mining Journ. 39 S. 193.

Gramme	Blei und Zinn		Wismuth und Zinn		Wismuth und Blei		Zinn und Zinn	
	1 Gr. Pb	1 Gr. Sn	1 Gr. Sn	1 Gr. Bi	1 Gr. Bi	1 Gr. Pb	1 Gr. Zn	1 Gr. Sn
0,5	—3,44	— 3,08	—0,17	—0,06	+1,85	+1,84	—11,8	—12,5
1,0	—5,08	— 5,06	—0,16	—0,20	+2,94	+2,97	—18,6	—18,4
1,5	—5,82	— 6,20	—0,12	—0,28	+3,48	+3,50	—22,4	—21,4
2,0	—6,18	— 6,90	—0,08	—0,38	+3,75	+3,69	—24,8	—23,6
3,0	—6,32	— 7,76	—0,0	—0,54	+3,91	+3,80	—28,7	—27,0
4,0	—6,34	— 8,50	—0,0	—0,60	+3,96	+3,90	—31,4	—29,4
5,0	—6,35	— 9,15	—	—0,70	+4,02	+3,95	—32,9	—31,2
6,0	—	— 9,71	—	—0,70	+4,07	+4,01	—33,5	—32,7
7,0	—	—10,18	—	—	+4,10	+4,06	—	—33,9
8,0	—	—10,54	—	—	+4,13	—	—	—
9,0	—	—10,86	—	—	+4,16	—	—	—

Zur Untersuchung von Nickelmünzen wird nach W. Ch. Roberts¹⁾ das Kupfer aus schwefelsaurer Lösung elektrolytisch gefällt, dann wird die Lösung mit Ammoniak übersättigt und das Nickel ebenfalls elektrolytisch ausgeschieden.

Um verquickte Goldsachen auf nassem Wege von ihrem Quecksilberüberzug zu befreien, reibt B. Fischer²⁾ die Stellen kräftig mit einer Paste aus Jodpulver und Alkohol ein und bringt sie hierauf in eine concentrirte Jodkaliumlösung. Man wiederholt das Verfahren, bis alles Quecksilber entfernt ist und stellt den ursprünglichen Glanz durch Putzen mit kohlensaurem Kalk wieder her.

Ferrochrom aus Kapfenberg in Steiermark enthielt nach L. Schneider³⁾ 44,5 Proc. Chrom und 48,2 Proc. Eisen. — Nach fernerer Mittheilungen desselben⁴⁾ wird Chrom gleich dem Wolfram manchen Stahlsorten bei deren Erzeugung zugefügt (vgl. S. 19), wenn die Aufgabe vorliegt, besonders harten Stahl für bestimmte Zwecke darzustellen. Verhältnissmässig kleine Mengen Chrom bewirken schon eine bedeutende Härtesteigerung und geben überdies dem Stahle die Eigenschaft, schönen Damast anzunehmen, ohne dessen Schmiedbarkeit zu verringern. Zur Herstellung von Chromstahl werden gewöhnlich zuerst chromreiche Eisenlegirungen erzeugt. Dieselben sind durchgehends lichter als Eisen, bis zinnweiss, sehr hart und spröde und, je nach ihrem Gehalte an Chrom, von feinkörnigem, bis verworren faserigem Bruche. Die Chromlegirungen zeigen in den Blasenräumen und an der Oberfläche Krystallbildungen, welche mit der Zunahme des Chromgehaltes immer mehr im Gefüge hervortreten. Eine etwa 50 Proc. Chrom enthaltende Legirung in groben Stücken, mit concentrirter Salzsäure erwärmt, löste sich anfangs unter lebhafter Gasentwicklung. Diese Einwirkung hörte jedoch bald auf, und

1) Pharm. Journ. 3 S. 1072.

2) Pharm. Centralh. 1885 S. 187.

3) Berg- u. hüttenm. Jahrb. 1885 S. 192.

4) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 297.

es verblieb ein metallischer Rückstand, welcher beim weiteren Kochen in der Säure nicht mehr angegriffen wurde. Ein öliger Kohlenwasserstoff, welcher sich beim Auflösen dieser Legirung im Vergleiche zu gewöhnlichen Roheisensorten in auffallend grosser Menge bildet, umhüllt nämlich das zurückbleibende Metall und schützt es vor der weiteren Einwirkung durch Salzsäure. Reibt man das auf den Stücken lose haftende Krystallpulver mit den Fingern ab und befreit man dasselbe durch Erhitzen, wobei das Oel mit leuchtender Flamme verbrennt, oder durch Waschen mit Weingeist und Aether von dem schützenden Ueberzuge, so lässt sich durch Kochen mit Salzsäure neuerdings ein grosser Theil auflösen. Bei zwei- bis dreimaliger Wiederholung dieser Behandlung gelingt es, selbst eine 66 Proc. Chrom enthaltende Legirung in Lösung zu bringen. Dieser sehr schwer lösliche Theil der Legirung besteht aus sehr kleinen nadelförmigen Krystallen. Dieselben können auch durch Schütteln der Chromlegirung mit einer Lösung von Kupferchlorid erhalten werden. Hierbei geht der grösste Theil des Eisens in Lösung, während alles Chrom als Chromeisen im Rückstande bleibt. Die Krystalle wurden mit Wasser, kochender Aetzkalklösung, Weingeist und Aether gewaschen und im Wasserstoffstrome geglüht. Die chemische Analyse derselben ergab:

Chrom	66,2 Proc.
Eisen	24,9
Kohlenstoff	8,5

Das Chromeisen ist fast zinnweiss, sehr hart und spröde und nicht magnetisch. Sein specifisches Gewicht beträgt 6,97 gegen Wasser von 20° B. — Bei der in der Praxis üblichen Vorstellungsweise des Chromeisens durch Schmelzen der Oxyde des Eisens und Chromes mit hinreichenden Mengen Holzkohlenpulver tritt das Chrom unter Bindung von Kohlenstoff in die Legirung ein. Es bildet mit einem Theile des vorhandenen Eisens eine an Chrom sehr reiche Legirung, welche sich in Form der oben beschriebenen kleinen Krystalle aus der übrigen Eisenmasse ausscheidet. Die chemische Zusammensetzung dieser Krystalle stimmt, wenn man das Eisen als Viertelcarburet annimmt, ziemlich gut mit Formel Fe_4C , Cr_{12}C_4 überein. — Zur Analyse wurde 1 Grm. der Legirung in mässig concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt, um etwa vorhandene Kieselsäure abzuscheiden. Nachdem kein Silicium in der Legirung vorhanden war, so verdünnte man die Lösung ohne abzufiltriren mit Wasser auf etwa 0,5 Liter und stumpfte die freie Säure mit kohlensaurem Natron ab. In der neutralisirten Lösung konnte das Chrom durch gelindes Erwärmen mit Brom in Chromsäure übergeführt und hierauf das Eisenoxyd mit Ammoniak gefällt werden. Dasselbe wurde auf dem Filter in Salpetersäure wieder gelöst und mittels Ammoniak neuerdings gefällt. In dem geglühten und gewogenen Niederschlage bestimmte man das Eisen durch Titration und erkannte aus der Uebereinstimmung des Eisengehaltes mit dem gewogenen Oxyde die Abwesenheit von Aluminium.

Die Chrombestimmung wurde aus einer neuen Partie durch allmähliches Oxydiren der kochend heissen, verdünnten schwefelsauren Lösung mit Chamäleon bis zur deutlichen Rothfärbung, Zerstören des Chamäleonüberschusses mit schwefelsaurem Manganoxydul und Titriren der abfiltrirten Chromsäurelösung nach der bekannten Methode mittels Eisendoppelsalz und Chamäleon vorgenommen. Der Bestimmung des Kohlenstoffes stellten sich einige Schwierigkeiten entgegen, indem keine der bekannten Methoden, den Kohlenstoff abzuscheiden und in Sauerstoff zu verbrennen, anwendbar ist. Ebenso wenig gelingt die direkte Verbrennung des Metalles im Sauerstoffstrome. Die Legirung nimmt bei heller Rothgluth im Sauerstoffgas sehr schöne Anlauffarben an, oxydirt sich jedoch hierbei fast gar nicht. Im Chlorstrom verbrennt dieselbe zwar lebhaft, das nicht flüchtige Chromchlorid umhüllt jedoch rasch die Metallkörner und schützt sie vor vollkommener Verbrennung. Am besten gelingt die Kohlenstoffbestimmung, wenn man die feingepulverte Legirung mit dem zehnfachen Gewichte Bleiglätte innig verreibt und im Sauerstoffstrome erhitzt. Sie verbrennt hierbei unter lebhaftem Funkensprühen. Diese Methode, welche zwar für Roheisen nicht anzuempfehlen ist, gibt in diesem speciellen Falle noch die besten Resultate; jedoch auch hierbei durfte nicht unterlassen werden, nach der ersten Verbrennung die Oxyde mit verdünnter Salpetersäure zu lösen und den Rückstand nochmals auf gleiche Weise zu verbrennen.

Die Deutsche Delta-Metall-Gesellschaft A. Dick u. Co. in Düsseldorf (D. R. P. Nr. 28 546) will zur Herstellung des sogen. Delta-Metalles jetzt statt reines Eisen Spiegeleisen oder Ferromangan bei etwa 900° in Zink eintragen. Das Mangan löst sich hierbei mit dem damit verbundenen Eisen gleichmässig auf und wird eine gesättigte Lösung von Eisen und Mangan erhalten, welche an beiden Stoffen zusammen bis 9 Proc. des angewendeten Zinkes enthält. Das Verhältniss des Eisens und des Mangans in der so erhaltenen Legirung ist genau dem Verhältnisse entsprechend, welches zwischen den genannten Stoffen in dem zur Verwendung gelangten Ferromangan oder Spiegeleisen bestand. Wird also z. B. ein Ferromangan verwendet, welches aus 60 Theilen Eisen und 40 Theilen Mangan besteht, so enthält dann die gesättigte Lösung 5,4 Proc. Eisen und 3,6 Proc. Mangan, zusammen also 9 Procent der genannten Stoffe. Diese gesättigte Lösung wird in Barren gegossen und die letzteren mit oder ohne einen Zusatz von reinem Zink zu dem geschmolzenen Kupfer in derselben Weise hinzugesetzt, wie bereits früher beschrieben ist. Während der in Ferromangan und Spiegeleisen enthaltene Kohlenstoff beim Auflösen in geschmolzenem Zink sich einfach ausscheidet und vernachlässigt werden kann, ist es nöthig, auf einen etwaigen Gehalt an Silicium zu achten, und falls in dem verwendeten Ferromangan oder Spiegeleisen dieser Gehalt mehr als 0,5 Proc. beträgt, muss eine entsprechend grössere Menge von reinem Zink zugesetzt werden, als wenn kein Silicium zugegen wäre, um der Eigenschaft des letzteren, die Legirung härter zu machen, entgegen zu wirken. Ist der Gehalt an

Silicium geringer als 0,5 Proc., so braucht auch hierauf, wie auf den Kohlenstoffgehalt, bei der Berechnung der Zusammensetzung keine Rücksicht genommen zu werden. Man kann auch das Ferromangan oder Spiegeleisen statt in dem Zinke im Kupfer auflösen und dann dieses, mit oder ohne reines Pulver, mit Zink zusammenschmelzen. Diese Methode ist jedoch nicht so gut wie die zuerst beschriebene, besonders deshalb, weil keine bestimmte Legirung erhältlich ist, ohne das Kupfer auf seinen Mangangehalt zu untersuchen, was bei Auflösung in Zink nicht nöthig wird.

Nach einer Mittheilung von A. Dick in der Sitzung des Vereins deutscher Maschineningenieure vom 19. April 1884 fanden schon vor etwa 40 Jahren Aich und Rosthorn, dass Messing durch Zusatz kleiner Mengen von Eisen eine grosse Festigkeit erhielt. Die Herstellung dieses sogen. Aich- oder auch Sterrometallcs musste aber wieder aufgegeben werden, weil es nicht gelang, Legirungen mit gleichartigem Eisengehalte zu erzielen. Diesen Uebelstand beseitigte Dick dadurch, dass er das Eisen erst in Zink löste und beim Umschmelzen die Oxydation nach Künzel's Vorschlage durch Zusatz von Phosphorkupfer verhütete. In England wird die Legirung bereits in Pulverfabriken zu Walzen u. dgl. gebraucht, da sie keine Funkenbildung veranlasst, in den Arsenalen zu verschiedenen Theilen der Fischtorpedos und anderen Gegenständen. Zum Schmieden von Pumpenstangen und Spindeln für Wasserschieber soll sich Delta-Metall besonders gut eignen, da dieses die doppelte Festigkeit wie Rothguss besitzt und dabei billiger als letzterer zu stehen kommt. Ferner werden allerlei Schiffsbeschlüge, Lager, Schiffsschrauben, Nieten, Kesselausrüstungen, Röhren, Pferdegeschirre u. dgl. daraus angefertigt. Heiss ausgestanzt werden jetzt Schraubenschlüssel, Hämmer, Lager für Eisenbahn- und Pferdebahnwagen, Glocken von 4 bis 30 Centim. Durchmesser, Theile von sogen. Velocipeden, sowie Schlüssel und Riegel, Wagengriffe u. s. w. Die Torpedoschiffsbauer Yarrow u. Comp. in London haben ein kleines Dampfschiff in Arbeit, welches durchweg aus Delta-Metall anstatt aus Stahl angefertigt wird, und sind Aufträge für mehrere dieser Schiffe für den Verkehr auf den Flüssen im Inneren Afrikas in Aussicht, um dem raschen Verderben der Stahlschiffe durch Rosten zu entgehen. Die Dicke der Bleche, die T-Schienen u. s. w. sind hierbei etwas leichter gehalten als für ein entsprechendes, aus Stahl gebautes Schiff (vgl. J. 1883. 220).

Nach A. Dick in London (D. R. P. Nr. 30 295) wird zur Herstellung von Mangankupfer siliciumhaltiges Ferromangan mit reinem Kupfer in einem Tiegel oder Ofen zusammengeschmolzen und in dem Falle, dass das Ferromangan nicht die ausreichende Menge Silicium enthält, Silicium in Verbindung mit Eisen (silicirtes Spiegeleisen) oder auch in Verbindung mit anderen Metallen zugesetzt. Beim Ausguss des geschmolzenen Gemisches in Formen zeigt sich das gebildete Mangankupfer von dem das Silicium und auch etwas Mangan enthaltenden Eisen in einer Schicht geschieden. (Auch Engl. P. 1884, Nr. 6172.)

Die mechanisch-technische Versuchsanstalt zu Berlin hat als **Festigkeit** für gewalztes **Deltametall** folgende Zahlen, welche Mittelwerthe aus je 4 Versuchen sind, gefunden:

Zugfestigkeit. Probestäbe von 20,2 Millim. Durchmesser:

Elasticitätsgrenze bei	22,2 k/qmm
Bruchbelastung	58,8 k/qmm
Verlängerung auf 200 Millim.	12,3 Proc.
Querschnittsverminderung	17,4 Proc.

Druckfestigkeit. Probestücke von 30,2 Millim. Höhe und Durchmesser:

Bruchbelastung	95,4 k/qmm
Verkürzung in Proc.	1,33 2,03 3,87 8,20 13,4
Bei Belastung des ursprüngl.	

Querschnittes von . . . 20 30 40 50 60 Tonnen

Torsionsfestigkeit. Probestücke von etwa 10 Millim. Durchmesser und 250 Millim. Länge:

Elasticitätsgrenze bei	10,3 k/qmm
Bruchbelastung	40,7 k/qmm

Da das Deltametall nicht rostet, wird es, wie bereits erwähnt, mehrfach namentlich als Schiffsbaumaterial verwendet. Die Torpedobootsfirma **Yarrow u. Comp.** in Poplar bei London hat ein Fahrzeug von 11 Meter Länge, 1,68 Meter Breite und 0,91 Meter Tiefe ganz aus Deltametall hergestellt, welches seiner Zeit im Krystallpalaste in London mit ausgestellt war. Die Materialstärken sind von derselben Grösse, wie für ein Stahlboot genommen worden, weil das Deltametall an Festigkeit und Zähigkeit durchaus dem weichen Stahle gleichkommt. Die Aussenhaut besteht aus 2,4 Millimeter dicken Blechen, Kiel, Vorder- und Hintersteven aus in gewöhnlicher Weise mit einander verbundenen Schmiedestücken aus Deltametall.

Ueber **Siliciumbronzedraht**, dessen Leitungsfähigkeit und Festigkeit macht **J. B. Grief** folgende Angaben:

Siliciumbronze-Telegraphendraht mit sehr hoher Leitungsfähigkeit und entsprechender Festigkeit.

Marke	Leitungsfähigkeit zu reinem Kupfer	Absolute Festigkeit
A	97 bis 99 Proc.	44 bis 46 k/qmm
B	80 bis 84 Proc.	55 bis 58 k/qmm

Siliciumbronze-Telephondraht mit sehr grosser absoluter Festigkeit und entsprechender Leitungsfähigkeit.

Marke	Leitungsfähigkeit zu reinem Kupfer	Absolute Festigkeit
Extra A	42 bis 44 Proc.	80 bis 86 k/qmm
Special B	20 bis 22 Proc.	110 bis 115 k/qmm

Die lineare Ausdehnung dieser sämtlichen Drahtsorten beträgt weniger als 1 Proc. unter einer Belastung bis zum erfolgenden Bruche ¹⁾.

Nach **J. Webster** in Solihull, England (D. R. P. Nr. 29 020) schmilzt man zur Herstellung einer **Wismuthbronze**, welche den Einflüssen der atmosphärischen Luft gut widersteht, 1 Theil Wismuth, 24 Theile Nickel, 25 Theile Kupfer und 50 Theile Antimon. Diese harte

1) Dingl. polyt. Journ. 254 S. 492; 256 S. 422.

Legirung eignet sich zur Herstellung von Reflectoren für Lampen, sowie für alle Sachen, welche grosse Härte und hohen Glanz besitzen müssen, aber auch von Achslagern, Ventilen u. dgl.; dieses Metall kann auch pulverisirt und in gleicher Weise verwendet werden wie andere Bronzepulver. — Zur Herstellung einer anderen harten Wismuthbronze schmilzt man 1 Theil Wismuth und 16 Theile Zinn zusammen. Dann schmilzt man 0,4 Theile der Legirung mit 45 Theilen Kupfer, 22,5 Theilen Zink und 32,5 Theilen Nickel zusammen. Diese Legirung ist hart, zäh und hell klingend; dieselbe eignet sich vorzüglich zur Herstellung von Schiffsschrauben, Röhren und anderen Gegenständen, die dem Seewasser ausgesetzt sind, welchem diese Bronze gut Widerstand leistet. Infolge ihrer Zähigkeit eignet sich dieselbe auch für Telegraphendrähte und infolge ihres hellen Klanges zu Klaviersaiten. — Für die Herstellung von Löffeln, Gabeln, Messern, Warmwasserschüsseln und Tellern, Gefässdeckeln, Krügen, Kannen, Tassen, Theekesseln, Lampen, Leuchtern und zahlreichen anderen Gegenständen für den Hausbedarf, welche dem Einflusse der atmosphärischen Luft ausgesetzt sind, empfiehlt Webster eine Bronze von folgender Zusammensetzung: 1 Theil Wismuth, 1 Theil Aluminium und 15 Theile Zinn werden zusammengeschmolzen, dann 1 Theil dieser Legirung mit 69 Theilen Kupfer, 20 Theilen Zink und 10 Theilen Nickel. Um eine weichere Wismuthbronze zu erhalten, nimmt man 0,1 Theil Wismuth, 1 Theil Zinn, 30,9 Theile Nickel, 47 Theile Kupfer, 21 Theile Zink. Die so zusammengesetzte Bronze ist sehr zäh; sie wird in Barren gegossen, um später wieder in der gewünschten Weise verarbeitet werden zu können. Alle beschriebenen Bronzen sollen der Oxydation widerstehen und ihre Farbe besser als irgend eine bisher bekannte Bronze behalten.

Th. Fleitmann in Iserlohn (D. R. P. Nr. 28 924) hat beobachtet, dass das reine Nickel und seine Legirungen mit Kupfer, Kobalt und Eisen die mannigfaltigsten Zusätze von anderen Metallen erhalten können, ohne dass dadurch die Schweissbarkeit, worauf sein Plattirungsverfahren beruht, aufgehoben wird. Er hat namentlich gefunden, dass Zink, Zinn, Blei, Cadmium, Eisen und Mangan bis zu 10 Proc. und darüber und Silber in jedem Verhältnisse zu den Legirungen von Kupfer und Nickel zugefügt werden kann, ohne dass die Verwendbarkeit zu dem Plattirungsverfahren ganz aufgehoben wird. In gleicher Weise hat er gefunden, dass das reine Nickel diese Zusätze, mit Ausnahme des sehr flüchtigen Cadmiums, bis zu obigem Gehalte erträgt, ohne seine Schweissbarkeit zu verlieren. Die Legirungen des Nickels und Kobalts mit Eisen oder auch Stahl können sogar in jedem Verhältnisse gemacht werden, ohne dass die Fähigkeit, Eisen und Stahl damit zu plattiren, vernichtet wird. — Alle genannten Zusätze sind, wie Fleitmann selbst zugibt, von keiner praktischen Wichtigkeit und verringern sogar die Schweissbarkeit des Plattirungsmetalles bezieh. erschweren das Verfahren der Plattirung, mit Ausnahme des Zusatzes von Silber zu den Nickel-Kupferlegirungen und von Eisen zum reinen Nickel, welches letztere Metall, als von Natur sehr schweisbar, die Schweissbarkeit des Nickels

gar nicht verringert und den grossen Vorthail besitzt, das Plattirungsmetall bedeutend billiger zu machen. Schon die Legirung von 25 Proc. Nickel und 75 Proc. Eisen zeigt eine von dem Eisen ganz verschiedene weisse Farbe und bietet den Einflüssen der Atmosphäre einen viel grösseren Widerstand als reines Eisen (vgl. J. 1884. 154).

Nach G. Selve in Altena, Westfalen (*D. R. P. Nr. 29 535) findet das Schmelzen von Zink haltigen Legirungen in Tiegeln *T* (Fig. 41 und 42) statt, welche durch die Decke *p* des Ofens hindurch auf die feuerfesten Untersätze *f* gestellt werden. Zwischen den Wandungen der Tiegel und denen der Oeffnungen in den feuerfesten Platten *p*

Fig. 41.

bleibt ein etwa 5 Millimeter weiter Spielraum, um das Anschmelzen beider an einander zu verhindern. Der Herd *h* fällt von allen Seiten nach der Mitte hin etwas ab, so dass, wenn ein Tiegel während des Schmelzens entzwei gehen sollte, das Metall durch den Abstich *s* sofort aus dem Ofen entfernt werden kann. — Wird in solcher Art eingesetzten Tiegeln z. B. Kupfer und Zink zu Messing geschmolzen, so gibt man zuerst

Fig. 42.

das Kupfer in die Tiegel, welches bei etwa 1050 bis 1200° schmilzt. Dann gibt man rasch so viel Zink hinzu, als nothwendig ist, im Ganzen in der Regel etwa die Hälfte bis ein Drittel des Kupfers, und wirft nun so viel Abfälle von Messing in die flüssige Masse, dass dieselbe steif wird. Gleichzeitig werden hierdurch in den oberen Theilen der Tiegel kältere Metallschichten gebildet. Da nun die Tiegel ausserdem aus dem Ofen hervorragen, so herrscht in den oberen Schichten der Metalle eine wesentlich geringere Temperatur und wird dieselbe durch die allmählich mit dem fortschreitenden Schmelzen weiter nachgegebenen kalten Messingabfälle auf diesem niederen Standpunkt gehalten, welche die sich in den heisseren Metallschichten entwickelnden und nach oben aufsteigenden Zinkdämpfe zwingen, sich in diesen kälteren Schichten zum allergrössten Theile zu verdichten. Es sollen auf diese Weise nur geringe Verluste an Zink entstehen und zwar hauptsächlich beim ersten Eingeben des Zinkes zu dem geschmolzenen Kupfer. Nimmt man nun, nachdem alles Metall geschmolzen ist, die Tiegel heraus und rührt die geschmolzene

Masse um, so wird eine vollkommen gleichartige gussfertige Legirung erzielt. Bilden sich bei dem Umrühren noch Zinkdämpfe, so kühlt man die oberen, nun flüssigen Metallschichten, welche ohnehin eine geringere Temperatur wie die unteren besitzen (etwa 900° oben zu 1200° unten), mit Wasser ab und zwingt so auch die zuletzt noch entwickelten Zinkdämpfe, sich zu verdichten.

Nach Versuchen von A. R. Haslam¹⁾ wird beim Erhitzen von Neusilber bis zum Rothglühen anfangs rasch, allmählich langsamer Zink verflüchtigt; jedoch bleiben immer mindestens 0,6 bis 1 Proc. zurück. An Nickel reiche Legirungen halten das Zink fester als solche, welche wenig Nickel enthalten, oder als Messing. Je 2,26 Grm. der folgenden Neusilberproben

Kupfer	53,5 Proc.	50,4 Proc.	56,3 Proc.
Nickel	14,3	17,6	11,4
Zink	31,8	31,2	31,9

verloren in 6 Stunden auf Hellrothgluth erhitzt 0,233, 0,182 und 0,274 Grm. Zink, so dass es vortheilhaft erscheint, dem Neusilber mehr Nickel zuzusetzen.

Nach S. Périssé²⁾ haben die in den Bronzegiessereien von Gebr. Keller (I) und Barbedienne (II) verwendeten französischen Bronzen folgende Zusammensetzung:

	I	II
Kupfer	91,0	90,0
Zink	5,5	6,5
Zinn	2,0	3,5
Blei	1,5	—

Diese Legirungen lassen sich leicht giessen und ciseliren. Vielfach im Handel vorkommende Bronzen mit 35 bis 40 Proc. Zink lassen sich zwar leicht bearbeiten, sind aber wenig widerstandsfähig.

T. Parker (Engl. P. 1884 Nr. 1223) empfiehlt zur Herstellung von Messing und Bronze 50 Th. Kupfer, 25 bis 30 Th. Zinkabstrich, 12 bis 17 Th. Zinn und 0,5 bis 2 Th. Zinn unter Verwendung eines Flussmittels aus 5 Th. Sulfat, 5 Th. Kohlenklein, 15 Th. Kieselsäure und 20 Th. Knochenasche.

P. Manhès³⁾ empfiehlt Legirungen von Kupfer und Mangan.

Billington und Newton in Longport bringen eine Legirung von Mangan und Zinn in den Handel, welche namentlich zur Herstellung von Lagern u. dgl. bestimmt ist.

G. Guillemin⁴⁾ empfiehlt Legirungen von Kobalt und Kupfer. Solche mit 1 bis 6 Proc. Kobalt sind roth, sehr dehnbar, zähe

1) Chemie. News 51 S. 123.

2) Genie civ. 6 S. 308.

3) Bullet. Soc. d'Encouragem. 11 S. 464.

4) Compt. rend. 101 S. 433.

und hämmerbar, haben eine Zugfestigkeit bis 40 Kilogrm. auf 1 Quadratmillim. Eine durch Schmelzen von Kupfer und Kobalt unter Zusatz von Borsäure und Holzkohle hergestellte rothe Legirung bestand aus 48,3 Proc. Kobalt, 50,3 Proc. Kupfer, 1 Proc. Nickel und 0,4 Proc. Eisen.

Um den Härtegrad des Kupfers nach Belieben zu ändern, werden nach L. J. O. Mouchel in Paris (D. R. P. Nr. 33 102) reines Chrom oder Verbindungen desselben mit reinem Kupfer oder Legirungen des letzteren zusammengeschmolzen. Auch können Verbindungen von Chrom oder Kupfer in Gegenwart von Kohle oder einem andern Reductionsmittel einer reducirenden Flamme ausgesetzt werden, um die betreffende Chromkupferlegirung zu erhalten.

Nach Angabe der Société anonyme „Le Ferro-Nickel“ in Paris (D. R. P. Nr. 33 099) werden die mit der Bezeichnung Ferro-Neusilber belegten Legirungen, welche entweder aus einer dreitheiligen Legirung (Eisen, Nickel und Kupfer) oder aus einer viertheiligen Legirung (Eisen, Nickel, Kupfer und Zink) zusammengesetzt sind, dadurch hergestellt, dass Manganoxyd oder metallisches Mangan nebst Ferrocyankalium und einem ganz geringen Procentsatz Aluminium mit einer bestimmten Mischung der betreffenden Metalle der Legirung zusammengeschmolzen werden. Die genannten Zuthaten werden entweder direct in die geschmolzene Mischung der Metalle eingebracht oder indirect zugeführt, indem man mittels gleicher Zuthaten vorher schmiedbar gemachtes Nickel oder Ferro-Nickel mit den anderen Metallen verschmilzt.

Behufs Herstellung der aus Kupfer, Phosphor und Aluminium bestehenden Legirung, welche etwa 0,33 bis 5 Proc. Aluminium und 0,05 bis 1 Proc. Phosphor enthält, wird nach Th. Shaw in Newark (*D. R. P. Nr. 31 918) zunächst das Kupfer geschmolzen, dann der Masse wiederholt ein wenig Aluminium mit einem Flussmittel, das aus Palmöl besteht, zugesetzt und während der ganzen Zeit das Metallbad mit einem Fichtenstabe gehörig umgerührt. Darauf wird ebenfalls unter gründlichem Umrühren der Phosphor eingetragen und endlich die neue fertige Legirung in Schalenformen abgegossen.

Zur Herstellung einer säurefesten Bronze werden nach Th. Reitz in Bockenheim (D. R. P. Nr. 33 104) 15 Th. Kupfer, 2,34 Th. Zinn, 1,82 Th. Blei und 1 Th. Antimon in üblicher Weise zusammengeschmolzen. Die entstandene Legirung wird dann wie gewöhnliche Bronze verarbeitet.

Drenckmann¹⁾ empfiehlt als säurefest eine Legirung aus 80 Th. Blei und 20 Th. Antimon, Werneburg 91 Th. Blei und 9 Th. Antimon, da ein höherer Antimonzusatz die Sprödigkeit der Legirung zu sehr steigert.

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885 S. 232.

Das unter dem Namen Dysiot im Handel vorkommende Lagermetall wird durch Zusammenschmelzen von 62 Th. Kupfer, 18 Th. Blei, 10 Th. Zinn und 10 Th. Zink erhalten ¹⁾).

Zur Herstellung einer das Rothmetall ersetzenden sogen. Stahlcomposition gibt A. Bauer in Giesing-München (D. R. P. Nr. 30 778 und 33 382) folgende sonderbare Vorschrift: In 860 Th. Salpetersäure legt man 60 Th. Stahlspäne; haben sich diese bis auf $\frac{1}{3}$ aufgelöst, so gibt man 22,5 Th. Kupfer dazu und hat sich dieses halb aufgelöst, noch 20 Th. Quecksilber. Ist alles gelöst, so setzt man nach und nach 15 Th. Zinn, 7,5 Th. Blei und 7,5 Th. Zink hinzu. Nach beendeter Lösung wird noch soviel Zinn eingetragen, bis die Säure neutralisirt ist. 1 Kilogramm dieses Gemenges wird dann in 21,5 Kilogramm geschmolzenes Zink eingerührt, zusammengeschmolzen und in Barren gegossen. Zur Erreichung des gewünschten Härtegrades soll bei der Verwendung der Legirung noch Zinn oder Antimon zugesetzt werden.

Fängt man das von einem der unter dem Namen „magischer Spiegel“ bekannten japanischen bronzenen Spiegel zurückgeworfene Licht auf einer weissen Wand auf, so kommt das Bild der Figuren zum Vorscheine, welche hinter dem Spiegel eingeprägt, sonst aber an der Spiegeloberfläche unsichtbar sind, und zwar erscheinen bei Anwendung divergenten Lichtes die dickeren Stellen, also die, an welchen die hinteren Figuren erhaben sind, lichtstärker als die übrigen. Macht man ferner auf die hintere Fläche des Spiegels mit einer Messerspitze einen Riss, so wird derselbe auch in der Projection sichtbar. Versuche von H. Muraoka ²⁾ zeigen nun, dass der magische Spiegel bloss durch Dünnschleifen sich herstellen lässt und dass die beiden genannten Erscheinungen gleiche Ursache haben. Messingplatten werden durch Schleifen nach der geschliffenen Seite zu convex und zwar um so mehr, je dünner die Platte ist. Wenn also eine Messingplatte an verschiedenen Stellen ungleiche Dicke hat wie der japanische Spiegel, so müssen nothwendig beim Schleifen die dünneren Stellen sich stärker krümmen als die dickeren, wodurch die Verschiedenheit der Convexität entsteht und die magische Erscheinung hervorgebracht wird. Dass alle japanischen Spiegel immer mehr oder weniger convex sind, wenn sie nicht mit Absicht concav gemacht werden, ist auch eine nothwendige Folge des Schleifens und es war in der That unmöglich, bei Anwendung ebener Schleifsteine einen nicht erhabenen Messingspiegel herzustellen. Andere Metalle, selbst Glas, zeigen dieselben Erscheinungen.

P. F. Nursey ³⁾ bespricht die Eigenschaften der heutigen Metalllegierungen. Ueber den Verschleiss des Metalls in Lagerschalen gibt derselbe nachstehende Einzelheiten, die aus dem Betriebe verschiedener Eisenbahnen stammen:

1) Techniker 1885 S. 151.

2) Annal. d. Phys. 22 S. 246; 25 S. 138.

3) Scientif. Amer. Suppl. 1884 S. 7420.

Material	Zusammen- setzung	Kostenvergleich für 100 Kilogr. einschl. Schmel- zung, Abbrand u. s. w.	Durchlaufene Strecke f. einen Verschleiss von 1 Kilogrm. Lagermetall	Verschleiss für 100 Kilometer von 4 Lagern	Kosten des Verschleisses f. d. Wagen mit 4 Lagern auf 100 Kilometer	Eisenbahn- Gesellschaft
		Mark	Kilom.	Grm.	Mark	
Kanonenbronze	83 Cu, 17 Sn	260,20	90 390	11,60	0,301	Oesterreich. Eisenb.
desgl.	82 Cu, 18 Sn	260,80	99 900	10,01	0,260	Grand Central Belge
Weissmetall	3 Cu, 90 Sn, 7 Sb	298,68	78 280	14,64	0,395	Oesterreich. Eisenb.
desgl.	5 Cu, 85 Sn, 10 Sb	293,40	88 145	11,35	0,331	Niederschl.-Märk. E.
Bleicomposition	84 Pb, 16 Sb	118,56	81 280	12,80	0,145	Oesterreich. Eisenb.
Phosphorbronze	—	360	429 200	2,33	0,081	Grand Central Belge
Kanonenbronze	82 Cu, 18 Sn	260,80	9 184	109,48	2,844	"
Phosphorbronze	—	350	107 410	9,31	0,325	"

Die Ergebnisse der 6 erstangeführten Metallcompositionen beziehen sich auf Wagen ohne Bremse, die der zwei letztmitgetheilten auf Wagen mit Bremse.

Nach Finkener¹⁾ hatte auf der „Carola“ das Meerwasser die dünnwandigen Messingröhren der aus Rothguss bestehenden Condensatoren so verändert, dass das Material stellenweise bröcklig geworden ist. Die soliden cylindrischen Anker zeigen keine auffallend veränderte Oberfläche, sind aber doch beim Biegen bis auf einen cylindrischen Kern gerissen. Ein geschliffener Querschnitt derselben ist in der Mitte messingfarben, nach dem Umfang hin zunehmend röthlich. Es hat den Anschein, als ob das noch mehr unversehrte innere Material das äussere vor der vollständigen Zerstörung, welche bei den Messingröhren eingetreten ist, geschützt hätte. Um die eingetretene chemische Aenderung festzustellen, wurde das Material eines Ankers in verschiedener Tiefe unter den Oberflächen der beim Biegen zerrissenen Schale und des unversehrt gebliebenen Kerns untersucht.

	Beim Biegen zerrissene Schale.		Beim Biegen ganz gebliebener Kern.	
	Unter der Oberfläche. 0 bis 0,5 Millim.	1 bis 1,5 Millim.	Unter der Oberfläche. 0 bis 0,5 Millim.	1 bis 1,5 Millim.
Kupfer	70,24 Proc.	68,88 Proc.	63,07 Proc.	62,62 Proc.
Zink	28,14	29,56	35,93	36,23
Blei	0,91	0,81	0,97	0,96
Eisen	0,05	0,05	0,06	0,04
Nickel	0,06	0,08	0,08	0,07

Dem Messing ist demnach durch das Meerwasser Zink entzogen.
— Bezügliche Versuche bestätigten, dass Kochsalzlösungen Zink, Eisen,

1) Mittheil. a. d. Königl. techn. Versuchsanstalten 1885 S. 78.

Messing und Rothguss angreifen, namentlich wenn sie leitend verbunden sind, wo dann vorwiegend oder auch nur das elektropositivere Metall gelöst wird. Dieser elektrischen Einwirkung ist nach F i n k e n e r die Zerstörung der Messingröhren ganz vorwiegend zuzuschreiben. Diese Annahme stimmt auch mit der beobachteten Thatsache überein, dass die Zerstörung des Messings besonders energisch an den Stellen vor sich geht, wo sich Rothguss, Messing und Meerwasser berühren. — Bei dieser Annahme bieten sich zur Beseitigung des Uebelstandes zwei Wege dar: Man verhindert die Entstehung des elektrischen Stromes, oder man beseitigt die Einwirkung desselben auf die Messingtheile. Bei Beschreibung des erstern müsste man die Anwendung verschiedener Legirungen zu den mit Meerwasser in Berührung kommenden Constructionsstücken vermeiden, oder die aus verschiedenen Legirungen hergestellten Theile von einander elektrisch isoliren. Abgesehen von den technischen Schwierigkeiten, welche bei der Durchführung dieses Gedankens zu überwinden sind, würde man über den Grad der erreichbaren Abschwächung des elektrischen Stromes kein bestimmtes Urtheil abgeben können, da immer noch Metalltheile, wenn auch von gleicher Zusammensetzung, so doch von verschiedener Temperatur mit dem Meerwasser in Berührung kommen würden, und über den Einfluss, welchen die Temperatur auf die Stellung der Metalle und Legirungen in der Spannungsreihe hat, keine Messungen vorliegen. — Daher ist der zweite Weg empfehlenswerther. Folgender Versuch würde darüber Aufklärung geben: In einem Condensator werden mehrere, vielleicht sechs Messingröhren, welche zwischen sämtlichen vorhandenen möglichst gleichmässig vertheilt liegen, durch Eisenstangen ersetzt, und eine siebente Röhre möglichst weit von den benachbarten zwei Eisenstangen entfernt und möglichst nahe der Rothgussfläche wird frisch eingesetzt. Nach einigen Betriebswochen wird sich nach Herausnahme dieser Messingröhre und einer Eisenstange zeigen, ob die Messingröhre durch die Eisenstangen vor der Einwirkung des Meerwassers geschützt war und in welchem Maasse die Eisenstangen angegriffen worden waren. Sollte das Eisen sich als nicht hinreichend wirksam erweisen, so würde Zink in ähnlicher Weise angebracht zu versuchen sein.

Nach einem Vortrage von A. B a u e r im Oesterreichischen Museum für Kunst und Industrie am 14. Januar 1885 ist die Einwirkung niederer Pflanzen zwar für Standbilder aus Erz minder bedeutungsvoll als für solche aus Stein; dagegen wirken die Zersetzungsprodukte der organischen Bestandtheile des Staubes, namentlich das Ammoniak, schädlich auf die Patinabildung. Eine glatte Oberfläche, welche das Anhaften von Schmutz und Staub erschwert, ist daher wesentlich für die Entstehung einer schönen Patina. In Zersetzung begriffene organische Stoffe wirken reducirend auf die zwei wesentlichsten Bestandtheile der Patina, Kupferhydrat und Carbonat. Es ist sehr möglich, dass diese reducirende Wirkung von organischen Stoffen auf der Patinaschicht unter dem Schutze einer Hülle von Schmutz ebenfalls zersetzend wirkt, was die Schwarz-

färbung und Bildung einer schwarzen Oxydschicht an solchen Erzflächen erklären würde, welche entweder durch Rauigkeit der Oberfläche in hohem Maasse dem Anhaften fremder Stoffe unterworfen sind, oder die bei glatter Oberfläche durch örtliche oder zufällige Umstände denselben Einflüssen unterliegen. — Bei der Reinigung von Marmordenkmälern ist zu berücksichtigen, dass Quellwasser, welches bereits kohlensauren Kalk aufgelöst enthält, weniger lösend auf die glatte Marmoroberfläche einwirkt als reines destillirtes Wasser, welches von solchem Salze ganz frei ist. Noch besser verhält sich in dieser Beziehung destillirtes Wasser, welches durch längeres Verweilen über groben Marmorstücken mit einer gewissen, zur Sättigung nöthigen Menge von Calciumcarbonat beladen wurde. Man muss somit selbst reines Wasser, Marmor gegenüber, mit einer gewissen Vorsicht in Anwendung bringen und es dürfte sich empfehlen, durch Beigabe einer bestimmten, jedoch stets sehr geringen Menge von Wasserglas den nachtheiligen Wirkungen vorzubeugen, wobei jedoch darauf zu achten ist, dass ein Bodensatz, der sich bei Zuthat von Wasserglas nach längerem Stehen bildet, absetzen gelassen und nur das von diesem abgegossene Wasser zum Waschen benutzt wird. Anstatt Wasserglas kann man wohl auch Seife anwenden: doch müssen Menge und Natur dieses Zusatzes sorgfältig erwogen werden. Für Erzstandbilder ist namentlich eine Waschung mit Seife zu empfehlen.

H. K ä m m e r e r ¹⁾ untersuchte die Beschaffenheit der Bronzedenkmäler der Stadt Nürnberg. Die Bronzen des Dürer- bezieh. des Hans Sachs-Denkmales hatten folgende Zusammensetzung:

Kupfer	88,43	bezieh.	88,88
Zinn	5,31		2,39
Blei	4,72		4,79
Zink	0,11		2,62
Arsen	0,86		0,76
Eisen	0,60		0,69

Das Hans Sachs-Denkmal zeigte sich durchweg mit einer fest anhaftenden schwarzen Kruste überkleidet, ebenso das Dürer-Standbild, an welchem man stellenweise bis 5 Millim. lange Abblätterungen vorfand, obgleich letzteres fast gar kein Zink enthält. Die Untersuchung der Krusten, sowie des Schmutzes vom Herkules-Brunnen in Augsburg ergab die nachstehenden Tabellenziffern (S. 193). Zu den quantitativ meist nicht bestimmten, aber qualitativ nachgewiesenen Bestandtheilen der Inkrustationen zählen Wasser, Ammonium, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Magnesium, Spuren von Chlor und Arsen und die in Salzsäure und Wasser löslichen organischen Substanzen. Die durch Abfeilen der Denkmäler erhaltenen Inkrustationsproben schienen nicht frei von unzersetzter Bronze zu sein und gilt dies insbesondere von der in der 4. Zifferspalte aufgeführten Probe vom Hans Sachs-Denkmal. Diese Ueberzüge bestehen

1) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1885 S. 145.

Procentgehalt an		Dürer			Hans Sachs		Herkulesbrunnen in Augsburg
		Festhaftende Inkrustation	Inkrustation vom Fusse, theilweise festhaftend	Abgeblät- terte Masse vom Fusse	Inkrustation von einer oberen Stelle	Inkrustation von der Sohle	Schmutz
Fremde Bestandtheile	Quarz (Sand, Thon u. dgl.)	34,57	45,00	35,09	22,87	43,38	6,57
	Kohle und in Salzsäure unlösliche org. Substanzen	5,98	8,57	5,23	9,78	6,62	—
	Schwefel	4,63	5,77	6,82	4,17	5,59	—
	Kohlensäure (CO ₂)	—	—	—	—	—	50,51
	Wasser	3,26	—	—	—	—	—
	Ammonium	2,81	—	—	—	—	—
	Calcium	1,23	—	1,34	2,01	—	33,59
	Magnesium	—	—	—	—	—	0,81
	Eisen	3,55	3,62	1,95	2,53	4,52	1,96
Bronzebestandth.	Kupfer	13,69	11,34	20,54	31,34	11,23	0,54
	Zink	Spur.	Spuren	Spuren	1,06	0,30	—
	Zinn	0,72	0,75	0,72	0,82	0,41	0,29
	Blei	0,62	0,51	0,59	1,82	0,69	—

daher zum grössten Theile aus fremden Stoffen, welche den Denkmälern von aussen zugeführt werden, namentlich aus Sand. Dann folgen Kohle, sowie unbestimmbare organische Substanzen, zu denen die im Russe enthaltenen in erster Linie zählen. Zu diesen gesellen sich weiter organische Stoffe aus den Vogelexkrementen, denen wohl auch die Ammoniumsalze und die Phosphorsäure fast vollständig, sowie ein Theil des Schwefels entstammen dürften. Wie stark sich der Einfluss der Vogelexkremente geltend macht, konnte man besonders auffällig am Hans Sachs-Denkmaale beobachten, wo sich um die Reste dieser Exkremente jeweilig Ringe von verschiedenen Farbtönen gebildet hatten und jede dadurch verunreinigte Stelle wie ein Herd der Schmutz- und Inkrustationsbildung erschien. Der festhaftende Ueberzug des Dürer-Denkmales enthielt nicht weniger als 2.81 Proc. Ammonium wahrscheinlich in Form eines unlöslichen Mischphosphates. Der Schwefel war namentlich als Kupfersulfid vorhanden, das Eisen stammt anscheinend aus dem Sande. Diese Massen bestehen somit wesentlich aus Strassenschmutz, welche entfernt werden sollten, ehe ihre Beseitigung Schwierigkeiten verursacht. — Von den Bestandtheilen der Bronze nimmt an der Bildung der schwarzen Schicht offenbar nur das Kupfer einen wesentlichen Antheil, da dieses Metall (von 11,34 bis 31,34 Proc.) darin theils in Form seiner Schwefelverbindungen, theils in Form von schwarzem Metall enthalten ist. Die sämmtlichen in den Inkrustationen enthaltenen Kupferverbindungen lösen sich in mässig erwärmter Kaliumcyanürlösung auf; es konnte sich deshalb unter diesen kein Kupferoxydul befinden. Von den übrigen in der Bronze enthaltenen

Metallen vermag nur das Blei durch Bildung einer schwarzen Schwefelverbindung an der Bildung der unschönen Hülle sich zu betheiligen; doch scheint dies bei den zwei Denkmälern nicht in hervorragendem Maasse der Fall zu sein, weil die Inkrustationen, mit Ausnahme der in der 4. Tabellenzifferspalte aufgeführten, welche aber wahrscheinlich grössere Mengen unzersetzter Bronze beigemennt enthielt, nur geringe Bleigehalte aufweisen. — Der Bleigehalt beider Denkmäler erscheint im Vergleiche zu den Bronzen anderer Denkmäler sehr hoch, wobei allerdings zu bemerken ist, dass die chinesischen und japanesischen Bronzen bis 15 Proc. und mehr Blei enthalten und man deren schöne dunkle Patina auf ihren höheren Bleigehalt zurückführt. Bei uns fürchtet man grössere Bleizusätze, weil die Kunstwerke wegen Aussaigern des Bleies leicht ein fleckiges Aussehen annehmen, und könnten die hellfarbigen Stellen am Dürer-Denkmal möglicherweise durch den hohen Bleigehalt seiner Masse bedingt sein. — Zur Reinigung der Erzstandbilder ist namentlich Cyankalium zu empfehlen, welches Eckart zuerst anwendete, da dieses die schwarzen Kupferverbindungen der Ueberzüge löst, ohne aber die Bronze selbst anzugreifen. — Kämmerer glaubt, dass sich Bedingungen über die chemische Zusammensetzung der Bronze bei Neubeschaffung von Bronzekunstwerken für eine Stadt nicht empfehlen lassen, vielleicht mit Ausnahme des Wunsches, dass möglichst von Arsen freie Materialien zur Benutzung gelangen, weil man über die Rolle, welche das Arsen bei Bildung der schwarzen Inkrustationen spielt, sichere Kenntniss nicht besitzt, dasselbe aber möglicherweise ungünstig wirken kann. Dagegen erschiene es vielleicht wünschenswerth, die Herstellung der Gusswerke mit glatter Oberfläche zu bedingen, falls die sachverständigen Künstler derselben beistimmen (vgl. J. 1884. 245).

C. Hassack¹⁾ hat zur Prüfung der Ansicht von Bauer (S. 192), dass bei der Bildung der schwarzen Krusten die normale grüne Patina reducirt werde, Malachitplatten in ein mit destillirtem Wasser gefülltes Becherglas eingehängt, in das von Zeit zu Zeit Natriumamalgam eingetragen wurde. Nach mehrtägiger Einwirkung wurden die Platten mehrmals in frisches, destillirtes Wasser gehängt, um das Natriumhydrat zu entfernen, und hierauf im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Der so behandelte Malachit hatte sich oberflächlich in eine braunschwarze, weniger dichte Masse verwandelt, welche mit einem Messer abgeschabt und zuletzt nochmals über Schwefelsäure in der Luftpumpe getrocknet wurde. Zur Erzielung einer für die Analyse ausreichenden Substanzmenge musste das geschilderte Verfahren mehrmals wiederholt werden. Zum Vergleiche wurde eine Malachitplatte auch in verdünnte Natronlauge gelegt, wobei das Material oberflächlich in eine hell-blaugraue Substanz verwandelt wurde, unter welcher an einigen Stellen ausserdem noch eine braunschwarze Schicht zu bemerken war. Die Einwirkung ging in diesem Falle nur sehr langsam von statten und es musste der Versuch sehr oft

1) Dingl. polyt. Journ. 257 S. 248.

wiederholt werden, um durch Abschaben der umgewandelten Schicht mit dem Messer eine genügende Menge der Substanz zu erhalten; es gelang aber nicht, die blaue und braune Schicht zu trennen.

	I Ursprüngl. Malachit	II Malachit in Natronlauge gelegen	III Malachit nach Einwirkung von nascirendem Wasserstoff 1. Probe	IV Einwirkung von Wasserstoff 2. Probe
Cu	56,78	65,84	74,43	74,73
O	14,47	16,15	16,40	17,51
H ₂ O	8,78	14,98	6,14	6,04
CO ₂	18,52	1,58	1,28	1,02
CaO	0,12	0,17	0,25	0,27
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,28	0,28	0,30	0,32
Unlösliches	0,33	0,35	0,36	0,39
	<hr/> 99,28	<hr/> 99,35	<hr/> 99,16	<hr/> 100,28

	I	II	III	IV
CuCO ₃	51,52	4,04	3,02	1,49
CuO ₂ H ₂	47,29	80,72	33,11	32,55
CuO	—	13,96	39,66	51,73
Cu ₂ O	—	—	22,25	13,05
CaCO ₃	0,21	0,30	0,44	0,48
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,28	0,28	0,30	0,32
Unlöslich	0,33	0,35	3,36	0,39
	<hr/> 99,63	<hr/> 99,65	<hr/> 99,17	<hr/> 100,01

Hieraus ist nun zu entnehmen, dass durch den nascirenden Wasserstoff eine theilweise Reduction der Kuperverbindungen hervorgerufen wurde, welche ausserdem noch in Folge des entstandenen Natriumhydroxydes von einer Zerlegung des Kupfercarbonates und Kupferhydroxydes unter Bildung von Kupferoxyd begleitet war; auch scheint durch die Einwirkung des Wasserstoffes diese Spaltung des Moleküls befördert zu werden, indem die Menge des bei den Reduktionsversuchen entstandenen Kupferoxydes weitaus grösser ist als die bei der Einwirkung von Natronlauge allein gebildete. Zum Vergleiche wurde ferner ein Gemenge von künstlich durch Fällung dargestellten Kupferhydroxydes und Carbonates der Einwirkung von Natronlauge, sowie von Wasser und Natriumamalgam unterworfen und die hierbei erhaltenen Produkte ebenfalls nach der oben erwähnten Methode analysirt. Dabei ergab sich eine noch stärkere Reduction der Kuperverbindungen, was wohl von der geringeren Dichtigkeit des angewendeten Materials herrührt. — Es ist somit anzunehmen, dass der durch Einwirkung von Kohlensäure und Wasser entstehende grüne Ueberzug zuerst durch aus der Luft sich ablagernde Theilchen unorganischer und organischer Natur eine Verunreinigung erfährt und dass später in Folge der Fäulniss der organischen Substanzen ebensolche Reduktions- und Zerlegungserscheinungen stattfinden, wie dies bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf basische Carbonate des Kupfers beobachtet wurde, so dass das Schwarzwerden der Patina zum Theile durch solche Vorgänge bedingt ist (vgl. J. 1884. 242).

Eine schöne Bronzierung erhält man mittels der Schwefelverbindungen von Arsen und Antimon ¹⁾. Nachdem die Bronzegegenstände ciselirt und nochmals abgebeizt sind, müssen dieselben einem gründlichen Waschen mit Wasser ausgesetzt werden, da jede Spur Säure später beim Trocknen oder nach dem Bronziren zwischen den Fugen herausdringt und schwarze, nicht mehr vertilgbare Streifen und Flecken erzeugt. Ebenso muss besondere Sorgfalt auf das Trocknen verwendet werden. Zum Auftragen der Lösungen bedient man sich eines Baumwollenbausches oder dichter weicher Pinsel. Man beginnt am besten damit, dass man eine verdünnte Lösung von mehrfach Schwefelammonium möglichst sparsam aufträgt und gewisse abgegrenzte Theile der Figur auf einmal überfährt. Je rascher und gleichmässiger dies geschieht, desto schöner fällt die Bronzierung schliesslich aus. Nach dem Trocknen wird der Ueberzug von ausgeschiedenem Schwefel abgebürstet und nun trägt man erst eine verdünnte Lösung von Schwefelarsen in Ammoniak auf, wodurch eine dem Musivgold ähnliche Färbung erzeugt wird. Je öfter nun diese Lösung von Schwefelarsen aufgetragen wird, desto mehr braun wird die Farbe, und es kann durch Schwefelarsen in mehrfach Schwefelammon gelöst schliesslich ein ganz dunkles Braun erhalten werden. Durch die Lösungen des Schwefelantimons entweder in Ammoniak oder in Schwefelammon wird die Färbung eine röthliche und ist man im Stande, das zarteste Rosa und das tiefste Dunkelroth hervorzubringen. Reibt man gewisse Stellen stärker, so erzielt man einen hohen Metallglanz. Ammoniak oder Schwefelammonium lösen die Bronzierung wieder auf und kann man gewisse nicht gut erhaltene Stellen dadurch verbessern; jedoch ist es in einem solchen Falle stets besser, die ganze Figur mit Schwefelammonium abzureiben. Ebenso wie die Lösungen in Ammoniak oder Schwefelammonium können auch die in Kalium- oder Natriumhydrat oder -sulfid benützt werden und dürften letztere manchmal sogar vortheilhafter zu verwenden sein. Beizt man die Figur matt, so wird dadurch die Farbe der Bronze verändert. Lässt man Bronze oder Messingguss zu lange in der Beize, so überzieht sich das Metall mit einer grünlich-grauen Haut, welche mit einem Tuchlappen verrieben glänzend wird und fest am Metall haftet. Dieser Ueberzug nimmt eine mattgelbe Färbung an beim Behandeln mit obigen Schwefelmetallen. Sicher lassen sich die Mittel zum Bronziren in dieser Weise noch vermehren und wird ein mit chemischen Kenntnissen ausgerüsteter Bronzeur noch manche ähnliche Metallsalzlösungen benützen können. Wärme darf nicht angewendet werden.

Gehring ²⁾ bespricht eingehend die Flächendecoration der unedlen Metalle mit Rücksicht auf die Arbeiten der Japanesen auf der Ausstellung in Nürnberg.

Nach P. Suckow u. Comp. in Breslau (D. R. P. Nr. 30 214) werden die zu verbleienden Metallbleche und die Bleiplatten

1) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1885 S. 244.

2) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1885 S. 361.

zunächst einseitig verzinnt, die Zinnflächen mit Kolophoniumpulver bestreut auf einander gelegt und von der Aussenseite her mittels einer Stich- oder direkten Flamme so weit erwärmt, dass die Zinnüberzüge zu schmelzen beginnen. Durch Andrücken des Bleibleches wird sodann eine innige Vereinigung mit dem Metallbleche erzielt, wie dies für Sulfidstoffkessel u. dgl. erforderlich ist.

Ch. E. Manby (Amerik. P. Nr. 303 338) empfiehlt zum Ueberziehen von Metallen eine Legirung aus Blei, Zinn, Zink, Nickel und wenig Kupfer.

E. Steiner¹⁾ bringt die zu vergoldenden Gegenstände in ein basisches, quecksilberhaltiges Bad, verbindet sie mit dem Pole einer Batterie bis die Gegenstände völlig verquecksilbert sind. Hierauf bringt man sie in ein starkes galvanisches Goldbad und lässt sie darin, bis sie mit einer starken Goldschicht überzogen sind. Dann gibt man sie nochmals in das erste Bad und lässt den Strom wieder hindurchgehen, bis sie völlig weiss quecksilbern sind. Hierauf werden die betreffenden Gegenstände in einem Abdampfofen mit gutem Luftzuge aufgehängt und die Wärme so weit gesteigert, wie bei der Feuervergoldung. Die so erhaltene Vergoldung soll ebenso schön und dauerhaft sein wie die Feuervergoldung.

Zur galvanischen Vernickelung empfiehlt J. A. Mathieu (Amer. P. Nr. 320 377) eine Lösung von propionsaurem Nickel.

Zwei angeblich bewährte Vernickelungsflüssigkeiten hatten folgende Zusammensetzung²⁾:

Schwefelsaures Nickeloxydulammoniak	7,75 Proc.	3,46 Proc.
Chlornickel	6,91	—
Eisenvitriol	—	2,79
Salmiak	—	2,43
Chlornatrium	20,10	—
	<hr/> 34,76	<hr/> 8,68

In der Cannstatter Vernickelungsanstalt von Giessler und Stern³⁾ laufen im Bäderraume an den Seitenwänden die massiven und über 1 Centim. dicken Stromleitungen, welche in Holzhaltern, noch besonders durch Porzellanrohre isolirt, stecken und in einfacher Weise die Ausschaltung oder Einkuppelung gestatten. Die Bäder, zum Theil 5 Meter lang und etwa 1000 Liter Flüssigkeit haltend, sind aus Eisen hergestellt mit verschiedenem inneren Belag; am besten bewähren sich die mit Porzellan- und die mit Mettlacher Platten ausgemauerten, deren Fugen in besonderer Weise vor dem Angriff durch die Lösungen geschützt sind. Jedes Bad hat seine Einrichtung zur bequemen Zuleitung und Abstellung des Stromes, seinen eigenen Stromregulator und meist noch seine eigene durch besonderes Vorgelege getriebene Dynamomaschine. Das System, die einzelnen Bäder mit eigenen Stromquellen zu versehen,

1) Metallarb. 1885 S. 14.

2) Chem.-techn. Centralanz. 1885.

3) Gewerbebl. aus Württemberg 1885 S. 345.

hat sich in der Praxis als weitaus vortheilhafter erwiesen, als eine starke oder wenige sehr starke Stromquellen, welche verschiedene Bäder zu versorgen haben; nichtsdestoweniger läuft eine besondere Leitung für starken Strom durch den ganzen Raum, von welcher Strom zu Aushilfs- oder Verstärkungszwecken in beliebiger Weise überall entnommen werden kann. Alle Bäder können durch gespannten Dampf auf höhere Temperatur gebracht werden. Die Leitungen für positiven (Anoden-) Strom an den Bädern sind ausser der überall eingeführten Porzellan-Isolirung noch besonders geschützt, so dass die Drähte der eingehängten Waaren unter keinen Umständen die Leitungen des Anodenstromes berühren können. In einem besonderen Glasschranke steht eine aus zahlreichen Elementen bestehende Batterie, welche gestattet, auch bei Stillstand der Betriebskraft weiter zu arbeiten. Der Schrank besitzt eine sehr praktische einfache Einrichtung, um die Elemente leicht und schnell je nach Bedarf „hintereinander“, d. h. also auf „Stromspannung“, oder „nebeneinander“, d. h. auf „Stromquantum“, oder auch gemischt, d. h. theilweise auf Stromspannung und theilweise auf Stromquantum zu verbinden. — Zur Entfettung steht in der Mitte des Saales eine grosse eiserne Wanne. Die Lauge wird durch Dampf ständig erwärmt; ein durch blossen Handdruck leicht zu hebender und wieder nieder zu lassender, siebartig durchlöcherter Senkboden gestattet ohne Zeitverlust und andere Unannehmlichkeiten die Herausholung kleiner hineingefallener Gegenstände. Die metallbeschlagenen Wassertische sind schräg gestellt und mit besonderer Kanalisation zum raschen Ablauf des verbrauchten Wassers, sowie mit vielen Hähnen und reichlichem Zulauf von kaltem und warmem, reinstem Wasser versehen. Die Einrichtung, dass die Arbeiter jederzeit und überall über ungemessene Mengen von warmem Wasser verfügen, bewährt sich ausgezeichnet und beschleunigt sehr den Dekapirungsprocess, erlaubt auch ein gründliches Auswaschen nach der Vernickelung, und verhindert nach Möglichkeit das so ärgerliche spätere Herauswachsen von Salzefflorescenzen. Die Waschtische sind mit Kratzbürsten verschiedenster Art und mit praktischen Bimssteinkästchen, welche nur soviel feinst gepulverten Bimsstein herauslassen, als der Arbeiter im einzelnen Falle braucht, versehen. Durch eigene Vorgelege getrieben laufen die mit Wasser gespülten Circularkratzbürsten für die verkupferten, vermessingten und versilberten oder vergoldeten Waaren. Zu erwähnen sind in diesem Raume noch der Dampftrockenofen und der sehr grosse mit Siebboden versehene flache eiserne Sägemehlkasten, in welchem die fertig vernickelten und mit heissem Wasser abgespülten Gegenstände abgetrocknet werden. Unter dem Siebboden laufen spiralig gewundene Dampfrohren, so dass das Sägemehl stets trocken heiss ist und von den hineingelegten Gegenständen rasch die Feuchtigkeit absaugt. — Man vernickelt bis zum „Trübwerden“ und polirt den „Hochglanz“ erst nachher auf die fertig vernickelte Waare. Hierbei sei noch betont, dass es, entgegengesetzt der so ziemlich allgemeinen Annahme und der meisten bezüglichlichen Vorschriften, falsch ist, eiserne Gegenstände vor der Vernickelung auf Hochglanz zu poliren bez.

zu schleifen. Man bricht im Gegentheil, wenn solche aufs Höchste polirte Eisenwaaren einlaufen, den Glanz vorher mit Bimssteinpulver im Interesse der besseren Haltbarkeit des Nickel-Ueberzuges und polirt erst nachher den Hochglanz auf. Bedingung dagegen ist, dass die Flächen der Eisenwaaren strichfrei geschliffen (gepliest) seien, weil Schleifrisse durch die Nickelhaut nicht gedeckt werden und selbstverständlich auch nachher nicht mehr herauspolirt werden können. Dieses strichfreie Pliesen erfordert allerdings gewandte Fachschleifer, wie sie in Solingen und Remscheid am besten heranwachsen. — Als Nickellösung dient eine einfache, richtig aufgekochte Auflösung von reinem schwefelsaurem Nickelammon in Regenwasser, welche bei 19° 7° Bé. zeigt. Durch zeitweiliges Hinzufügen kleiner Mengen einer besonderen „Glanzlösung“ erhält die Vernickelung ihr Feuer und die reine weisse Farbe, sowie bessere Haltbarkeit. Die Bäder dienen lange, wenn sie bei starkem Gebrauche von Zeit zu Zeit frisches Salz erhalten und frisch aufgeköcht, auch ungefähr allwöchentlich 1mal filtrirt werden. Für Anoden empfiehlt sich das Abwechseln zwischen gewalzten und gegossenen und, wenn die Gegenstände Hohlräume aufweisen, das Anbringen von gegossenen den letzteren gegenüber. — Geschliffen wird mit rothen und weissen Sandsteinen, mit Schmirgel- und verleimten Holzscheiben, mit Wallrossleder- und sogenannten Solinger Riemenscheiben, polirt mit Filz- und Wollscheiben, Woll- und Baumwolltuchlappen, kleine Massenartikel in Scheuerfässern. Die Polirapparate machen etwa 2400 bis 3000 Umdrehungen in der Minute. Als Polirmasse wird selbst bereitetes Stangenroth, für gröbere Artikel Wienerkalk mit Stearinöl verwendet; mit Sorgfalt wird aller Ueberschuss von Fett vermieden und jede Waare noch trocken nachpolirt oder in Benzinapparaten von der letzten Fettspur befreit, was insbesondere auch bei den fertig vernickelten und aufden Nickel nachpolirten Waaren nie unterlassen werden darf. Wenn polirte Metallwaaren fettig sind, können sie keinen echten Glanz zeigen, auch laufen sie durch Ranzigwerden des Fettes bald an, nehmen Staub leichter auf, trüben eben mit einem Wort rasch nach.

Zur Herstellung eines Bades zur galvanischen weissen Vernickelung auf Eisen¹⁾ erhitzt man 10 Liter destillirtes Wasser zum Sieden, löst darin 300 Grm. schwefelsaures Nickel und versetzt diese Lösung nach und nach mit kohlensaurem Nickel, bis das Bad noch schwach sauer reagirt. Zur Vernickelung von Eisen erhält man das Bad stets schwach säuerlich. Bei längerem Gebrauche wird dasselbe nach und nach alkalisch. Durch Zusatz von Citronen- oder Essigsäure beseitigt man die Alkalität. Die Gegenstände werden 2 bis 3 Stunden einem nur mässig starken Strome ausgesetzt, und nur vor dem Herausnehmen lässt man den vollen Strom einige Minuten auf die Waare wirken, wodurch dieselbe einen besonders weissen Ueberzug erhält. — Zur Herstellung eines Bades zur weissen Vernickelung von Zink, Zinn,

1) Metallarb. 1885 S. 186 u. 196.

Blei, Britannia u. dgl. Legierungen löst man vorsichtig in 10 Liter siedenden Wassers 200 Grm. Nickelammonsulfat und 400 Kilogramm Nickelcarbonat, kocht eine halbe Stunde, lässt dann auf 40° erkalten und neutralisirt mittels Essigsäure. Das Bad ist stets neutral zu erhalten, was durch Nickelcarbonat bez. Essigsäure erreicht wird. — Um Zink, Zinn, Britanniametall u. dgl. galvanisch mit Messing zu überziehen löst man 150 Grm. Kupfervitriol, 150 Grm. Zinkvitriol und 100 Grm. kohlensaures Natrium in 10 Liter kochendem Wasser und kocht so lange, bis das sich bildende Salz eine blaugraue Farbe angenommen hat, worauf man gut absetzen lässt und die klare Flüssigkeit entfernt. Nun werden 10 Liter destillirtes Wasser zum Sieden erhitzt und darin vorsichtig nach und nach 100 Grm. kohlensaures Natrium und 100 Grm. doppelschwefelsaures Natrium gelöst, worauf man das niedergeschlagene blaugraue Salz einträgt, dann der siedenden Lösung noch 450 Grm. 98-proc. Cyankalium zufügt und das Bad $\frac{1}{2}$ Stunde stark sieden lässt. Als Anode verwendet man ausgewalztes Messingblech bei möglichst grossen Flächen. Im ersten Bade arbeitet man mit schwächerem Strome, während man im zweiten Bade einen stärkeren Strom auf die Waaren einwirken lässt. Um eine bestimmte Farbe des Messingniederschlages zu erzielen, hängt man, von der Waare aus gerechnet, hinter die Messinganoden Zink- bezügl. Kupferbleche. Je weiter diese Bleche unter der Messinganode in das Bad reichen, desto heller bzw. röthlicher wird der Niederschlag. Man muss jedoch auf einen stets gleichmässigen Strom achten. Um die Plattirung fester und dauerhafter und den Ton schöner und klarer zu erhalten, nimmt man die Gegenstände während der Plattirung wiederholt aus dem Bade, kratzt sie mit einer Messingdrahtbürste in Seifenwurzelswasser tüchtig durch und decapirt sie dann mit einem dünnen Kalkbreie, worauf man sie wieder in das Bad hängt.

H. R. Sankey¹⁾ bespricht die galvanische Herstellung von Platten für den Landkartendruck.

Nach R. Kayser²⁾ stellt man sich eine Mischung dar von 8 Th. Salpetersäure (spec. Gew. 1,40) mit 80 Th. Wasser; ferner löst man 3 Th. chlorsaures Kali in 50 Th. Wasser. Die so erhaltenen beiden Flüssigkeiten werden gemischt und ist die hierdurch erzielte Lösung zum Aetzen von Messing zu verwenden. Zum Decken dient der gewöhnliche Aetzgrund.

Zum Färben von Gegenständen aus Zink löst man 50 Grm. weinsaures Kalinatron (sog. Seignettesalz), 30 Grm. schwefelsaures Kupfer, 30 Grm. Glycerin und 60 Grm. Aetznatron in 1 Liter Wasser. In diese vorher mässig erwärmte Lösung werden die sorgfältig gereinigten Gegenstände gebracht. Je nach der Temperatur und der Dauer der Einwirkung erzielt man violette, blaue, rothe, gelbe Färbungen, welche man nach dem Abwischen mit Wasser und Trocknen mit einem

1) Engineering 39 S. 192; Dingl. polyt. Journ.

2) Mittheil. des Bayer. Gewerbemus. 1885 S. 45, 62 u. 86.

leichten Schellacküberzuge versieht. — Kayser empfiehlt ferner zum Ätzen von allen Legierungen, welche Antimon enthalten, ein Gemisch von 1 Th. reiner Salzsäure (1,124 spec. Gew.), 2 Th. Salpetersäure (1,4 spec. Gew.), 10 Th. Wasser, 2 Th. Weingeist und 3 Th. Weinsäure.

Um Conservebüchsen zu verlöthen verwendet man in Amerika statt Zinnchlorür ein Gemenge von 1 Th. Glycerin, 1 Th. Milchsäure und 8 Th. Wasser¹⁾.

Nach Bartoli²⁾ sind Stahlflächen um so widerstandsfähiger gegen oxydirende Einflüsse, je besser sie polirt sind.

Nach Angabe des österr. Generalconsulates in Liverpool wird Eisen der Einwirkung von Chlorwasserstoff ausgesetzt, wodurch es in Lösung geht, während an seiner Oberfläche eine dünne, fest anhaftende Schicht von Graphit gebildet wird. Durch Behandeln des Stückes in einem geschlossenen Behälter mit heissem oder kaltem Wasser oder besser noch mit einem Dampfströme wird das Chloreisen gelöst. Endlich lässt man das Eisen, so lange bis es trocken ist, in dem Behälter, aus welchem jede Flüssigkeit entfernt wird, worauf man in Petroleum aufgelösten Kautschuk, Guttapercha oder Gummiharz einspritzt. Nach dem Verdunsten der Lösung erscheint das Eisen mit einer festen emailähnlichen Decke überzogen³⁾.

Nach M. Honigmann in Grevenberg (D. R. P. Nr. 32 326) werden eiserne Gegenstände mit einer gegen Säuren und Alkalien widerstandsfähigen Schicht von Eisenoxyduloxyd überzogen, wenn dieselben heiss mit einer concentrirten Natron- oder Kalilösung behandelt werden, welche mit Eisenoxyd übersättigt ist. Die eisernen Gegenstände werden zuerst in einer gewöhnlichen Natronlauge, deren Siedepunkt 140° ist, gekocht, wodurch dieselben sofort eine reine metallische Fläche erhalten; sodann bringt man die Stücke in eine gleiche Natronlauge, welche mit Eisenoxyd (gefälltes oder Eisenrost) übersättigt ist. In verdünnten Natronlaugen ist Eisenoxyd fast unlöslich.

Nach neueren Mittheilungen von A. S. Bower in Saint Neots, England (*D. R. P. Nr. 29 304) ist der Apparat zur Erzeugung einer Schutzhülle auf Eisen mit Gaserzeugern *A* (Fig. 43 bis 46 S. 202) nebst Fülltrichter *B* versehen. Die erzeugten Gase gelangen durch den mit Schieber *F* versehenen Kanal *C* nach der Verbrennungskammer *D*, welche mit durchbrochenen Scheidewänden *G* versehen ist, um die Gase innig mit der bei *H* eintretenden Luft zu mischen. Die heissen Verbrennungsprodukte gehen durch einen seitlichen Kanal *J* und die Oeffnungen *K* in die Oxydirungskammer *E* und erzeugen auf der Oberfläche der darin befindlichen Eisengegenstände eine aus magnetischem Oxyd bestehende Schutzhülle. Die Enden der Kammer *E* sind mittels geeigneter Thüren *L* verschlossen, so dass die Verbrennungsprodukte gezwungen sind, durch die Oeffnungen *M* des Bodens abzuziehen, wodurch

1) Amer. Drugg. 1885 S. 103.

2) L'Orosi. 7 S. 341.

3) Austria 36 S. 245.

die Gase in den Kanal *N* gelangen, welcher dieselben durch Oeffnungen *O* nach dem Regenerator *P* führt. Letzterer besteht in einer durch eine wagerechte Scheidewand *Q* in zwei Räume getheilten Kammer, welche von einer Anzahl Röhren *R* durchzogen ist; an diese geben die Verbrennungsprodukte ihre Hitze ab und streichen dann durch einen mit

Fig. 43.

Fig. 44.

Fig. 45.

Fig. 46.

Schieber *g* versehenen Kanal *S* nach dem Schornsteine. Die durch das Ventil *U* eintretende Luft strömt durch die Röhren *R* und wird durch dieselben vorgewärmt, so dass die Luft hoch erhitzt bei *H* in die Kammer *D* eintritt und eine vollständige Verbrennung der Gase herbeiführt. Um aber auch Dampf in dem Apparate anwenden zu können, ist das Luft-einlassventil *U* im Inneren mit einer gelochten Dampfrohre *W* versehen, welche mit dem vom Dampfgenerator kommenden, durch ein Ventil verschliessbaren Rohre *X* verbunden ist. Ausserdem ist in möglichster Nähe des Ofenbodens ein mit einem Regulirventile *Y* versehener Auslass für den Dampf angebracht. Soll nur Dampf angewendet werden, so heizt man den Ofen in gewöhnlicher Weise, setzt dann die zu behandelnden Gegenstände ein und schliesst die Thüren sowie sämtliche Ventile, mit Ausnahme des Dampfablassventiles *Y*. Hierauf öffnet man das Dampfrohr *X*, so dass der eintretende Dampf durch die Röhren *R* und die anschliessenden Kanäle strömt, um schliesslich erhitzt durch die

Oeffnungen *K* in die Oxydirungskammer *E* einzutreten. Nach Einwirkung auf die hier befindlichen Gegenstände zieht der Dampf dann durch die Oeffnungen *M* und den Kanal *N* nach den Regeneratorkammern *P*, um nach Abgabe seiner Hitze an die Röhren *R* endlich durch das Ventil *Y* zu entweichen. — Schwere schmiedeiserne Stücke können mit einer Reductionsflamme in der Kammer vorgewärmt werden, bevor der Dampf eingelassen wird. Gusseisen kann, nachdem es den Ofengasen ausgesetzt gewesen ist, 1 oder 2 Stunden mit Dampf behandelt werden, ehe es herausgenommen wird (J. 1884. 253) ¹⁾.

P. H. Conradson (Am. P. 311 294) will das zu schützende Eisen in einer Muffel Kohlensäure und Schwefeldämpfen aussetzen.

Die Verwaltung der Niederländischen Staatsbahnen hat 16 Stück Eisenbleche mit Salzsäure gebeizt, in warmem Wasser abgewaschen, getrocknet und, während sie noch warm waren, geölt. Ferner wurden 16 andere Eisenbleche durch Abkratzen und Bürsten so lange gereinigt, bis das oxydreine Metall freigelegt war. Von diesen so gereinigten Eisenblechplatten strich man 4 Platten von jeder Sorte mit Englischroth, 4 mit einem mit A bezeichneten Eisenoxyd, 4 mit einem mit B bezeichneten Oxyde und schliesslich 4 mit Mennige an. 3 Jahre hindurch waren sämtliche Eisenplatten dem Einflusse der atmosphärischen Luft ausgesetzt. Auf den abgekratzten Flächen war dann der Anstrich mit Englischroth vollständig verschwunden, aber auch auf den gebeizten Blechen ergab der Englischrothanstrich ungünstigere Ergebnisse, wie alle anderen Anstriche. Das Eisenoxyd A lieferte ungünstigere Ergebnisse auf den abgebürsteten Blechen wie das Eisenoxyd B und der Mennigeanstrich. Besser erhalten hatte sich das Eisenoxyd A auf den gebeizten Blechen. Der Anstrich mit dem Oxyde B war besser als der mit dem Oxyde A, stand aber dem Mennigeanstrich nach. Der Mennigeanstrich ergab die günstigsten Ergebnisse auf beiden Blechsorten. Aus diesen Versuchen darf man wohl den Schluss ziehen, dass das Reinigen der Metallbleche durch Beizen dem Reinigen derselben durch Abkratzen und Bürsten vorzuziehen ist. Die Mennige verbindet sich am innigsten mit dem Oele und bildet deshalb auch vor allen anderen Farbenzusammensetzungen die widerstandsfähigste Farbenmischung; in derselben vereinigt sich eine bedeutende Adhäsion mit Cohäsion und Elasticität. —

Versuche auf der Cincinnati Southern Eisenbahn mit mehreren Kilometer eisernen Brücken ergaben ebenfalls die Vorzüge des Mennigeanstriches. Eisenoxydfarben schützen nur dann, wenn dieselben oft erneuert werden ²⁾.

Die Zerstörung eiserner Wasserleitungsröhren hat sich wiederholt gezeigt (s. Wasser).

Statistik und Literatur folgen am Schluss des Buches.

1) Vgl. Iron 24 S. 492.

2) Wochenbl. f. Architekten u. Ingen. 1884 S. 477.

II. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

Schwefel.

Nach Göbel¹⁾ ist das Schwefelbergwerk Swoszowice in völliger Auflassung begriffen, da die jetzigen Schwefelpreise eine Weiterführung des Betriebes nicht mehr gestatten. Das 2 Kilometer südlich von Krakau gelegene Bergwerk wird schon im J. 1422 erwähnt. Das Grundgebirge gehört zur Juraformation. Auf den gebänderten Liegendmergel folgt das sogenannte untere Schwefelerzlager, ein dunkelgrauer Thonmergel mit Körnern metallischen Schwefels von 5 bis 30 Millim. Durchmesser. Dann kommen Schichten von Fasergyps im Ganzen 6 bis 12 Meter mächtig. Nun stösst man auf das obere Schwefelerzlager, dunkelgrauer Thonmergel, welcher aber den Schwefel nur in mohngrossen Körnern eingesprengt enthält; vielfach ist dieses Lager von Fasergyps durchwachsen. Das Hangende bildet eine thonige, Petrefakten führende Schicht mit Einschlüssen von Schwefelkugeln bis zu 1,5 Kilogramm Gewicht. Die Gesamtmächtigkeit der Schichten vom Liegenden bis zu Tage beträgt etwa 60 Meter. Das Erzvorkommen ist im Ganzen ziemlich einfach und beträgt der Gehalt im grossen Durchschnitte 10 Proc. Man unterscheidet bei der Gewinnung den Schwefelmergel und den erdigen Schwefel (die Schwefelkugeln). — Zur Verhüttung verwendet man die sogen. Galeerenöfen und schafft damit das erste Produkt, den Rohschwefel. Das Ausbringen beträgt durchschnittlich 6,5 Proc. Es fehlte nicht an Versuchen, eine höhere Ausbeute zu erzielen, und zwar durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff (vgl. J. 1878. 333) und durch Aussaigern mit überhitztem Dampfe. Beide Methoden erwiesen sich als gut, erfordern aber reichere Erze. — Seit einigen Jahren verarbeitet man an Ort und Stelle den gewonnenen Schwefel zu Schwefelkohlenstoff, welcher in grösserer Menge zur Bekämpfung der Phylloxera in allen weinbauenden Gegenden Oesterreich-Ungarns und anfangs auch zu industriellen Zwecken

1) Vereinsmittheil., Beil. zur Oesterr. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 14.

verwendet ward. Nachdem die Reblaus weniger schädlich geworden und der Begehr an Schwefelkohlenstoff nachgelassen hat, ist dessen Produktion ins Stocken gerathen.

In Westsibirien sollen bedeutende Schwefellager aufgefunden sein. — In den Tertiärschichten bei Kokoschütz bei Ratibor, Oberschlesien, harrt ein 7 Meter mächtiges, anscheinend reiches Schwefellager der Ausnutzung¹⁾.

Die Bildungswärme des Schwefeleisens beträgt nach R. Müllenhoff²⁾ für Fe_2S_3 25 000 Wärmeeinheiten, für 1 Kilogramm Eisen somit 450.

Die sog. explosiven Pyrite von der Coshen Copper Mine bei Scull Harbour, Coouny Cork, welche schon beim gelinden Erwärmen explodiren, enthalten nach B. Blount³⁾ flüssige Kohlensäure.

Nach C. Fahlberg und M. W. Iles wird beim Schmelzen von Sulfiden mit einem grossen Ueberschusse von Natron aller Schwefel in Natriumsulfit und Natriumsulfat umgewandelt. Wenn man dem Natron beim Schmelzen etwas Magnesia zusetzt, so lässt sich der Schwefel auch mit wenig mehr als der theoretischen Menge Natron vollkommen zu Natriumsulfat oxydiren und nachher als solches in Lösung bringen. J. Clark⁴⁾ gründet auf diese von ihm gemachte Beobachtung ein neues Verfahren zur Analyse von Pyriten: 1 bis 1,5 Grm. getrocknete, fein pulverisirte Pyrite werden im Platintiegel mit 4 Grm. einer Mischung von Natron und Magnesia (erhalten durch Zusammenpulvern von reinstem aus Natrium dargestelltem Natron und Magnesia) in einer Muffel auf dunkle Rothgluth erhitzt. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden wird der Tiegel abgekühlt, wobei der Inhalt zu Pulver zerfällt; letzteres wird mehrere Male durch Kochen mit Wasser ausgewaschen, wobei man Kohlensäure in die Lösung leitet, um Blei u. dgl. zu fällen. Zuletzt bringt man etwas Soda auf das Filter und wäscht mit heissem Wasser. Das Filtrat wird nach Neutralisation mit 3 Kubikcentim. Salzsäure angesäuert, gekocht und der Schwefel als Baryumsulfat gefällt. Nach einigen Stunden wird filtrirt, der Niederschlag getrocknet und gewogen. Das Verfahren nimmt nicht länger Zeit in Anspruch als die gewöhnlich angewendete nasse Aufschliessung der Pyrite. Die auf diesem Wege erhaltenen Endzahlen sind etwas höher (0,5 Proc.) als diejenigen bei Anwendung der nassen Aufschliessung.

G. Lunge⁵⁾ hebt dagegen hervor, dass durch dieses Verfahren auch der Schwefel des meist vorhandenen Bleiglanzes und der Sulfate mit bestimmt werde, welcher aber für den Käufer werthlos sei (vgl. J. 1882. 323).

1) Iron 25 S. 188.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1365.

3) Journ. Chem. Soc. 1885 S. 593.

4) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 329; vgl. Dingl. polyt. Journ. 229 S. 302.

5) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 449.

II. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

Schwefel.

Nach Göbel¹⁾ ist das Schwefelbergwerk Swoszowice in völliger Auflassung begriffen, da die jetzigen Schwefelpreise eine Weiterführung des Betriebes nicht mehr gestatten. Das 2 Kilometer südlich von Krakau gelegene Bergwerk wird schon im J. 1422 erwähnt. Das Grundgebirge gehört zur Juraformation. Auf den gebänderten Liegendmergel folgt das sogenannte untere Schwefelerzlager, ein dunkelgrauer Thonmergel mit Körnern metallischen Schwefels von 5 bis 30 Millim. Durchmesser. Dann kommen Schichten von Fasergyps im Ganzen 6 bis 12 Meter mächtig. Nun stösst man auf das obere Schwefelerzlager, dunkelgrauer Thonmergel, welcher aber den Schwefel nur in mohngrossen Körnern eingesprengt enthält; vielfach ist dieses Lager von Fasergyps durchwachsen. Das Hangende bildet eine thonige, Petrefakten führende Schicht mit Einschlüssen von Schwefelkugeln bis zu 1,5 Kilogr. Gewicht. Die Gesamtmächtigkeit der Schichten vom Liegenden bis zu Tage beträgt etwa 60 Meter. Das Erzvorkommen ist im Ganzen ziemlich einfach und beträgt der Gehalt im grossen Durchschnitte 10 Proc. Man unterscheidet bei der Gewinnung den Schwefelmergel und den erdigen Schwefel (die Schwefelkugeln). — Zur Verhüttung verwendet man die sogen. Galeerenöfen und schafft damit das erste Produkt, den Rohschwefel. Das Ausbringen beträgt durchschnittlich 6,5 Proc. Es fehlte nicht an Versuchen, eine höhere Ausbeute zu erzielen, und zwar durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff (vgl. J. 1878. 333) und durch Aussaigern mit überhitztem Dampfe. Beide Methoden erwiesen sich als gut, erfordern aber reichere Erze. — Seit einigen Jahren verarbeitet man an Ort und Stelle den gewonnenen Schwefel zu Schwefelkohlenstoff, welcher in grösserer Menge zur Bekämpfung der Phylloxera in allen weinbauenden Gegenden Oesterreich-Ungarns und anfangs auch zu industriellen Zwecken.

1) Vereinsmittheil., Beil. zur Oesterr. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 14.

Leblanc'schen Verfahren sich ergebenden Rückstände besondere Vortheile bieten soll, wird der zu verarbeitende Schwefelwasserstoff durch ein zur Rothgluth erhitztes, vorzugsweise mit Gypsstücken gefülltes Röhrensystem geleitet, dessen anderes Ende mit einem Condensator für den flüssigen Schwefel in Verbindung steht. Die hierbei stattfindende Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt: $\text{CaSO}_4 + 4\text{H}_2\text{S} = \text{CaS} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{S}$. — Um bei dem Processe jede Möglichkeit einer Verbindung des frei werdenden Sauerstoffes mit dem Schwefel zu verhüten, leitet man beständig einen Ueberschuss an Schwefelwasserstoff zu, so dass jedes Sauerstoffatom im Entstehen immer eine genügende Menge der grössere Affinität besitzenden Wasserstoffatome vorfindet. Der auf diese Weise in die Condensationskammern gelangte Schwefelwasserstoff wird wieder in die zur Herstellung dieses Gases dienende Lauge geleitet und so weiter verarbeitet (vgl. J. 1884. 307 u. 1220). Ist sämmtlicher Gyps zu Schwefelcalcium reducirt, so leitet man das zu zersetzende Schwefelwasserstoffgas durch einen Apparat gleicher Einrichtung, in welchem sich der Process in gleicher Weise vollzieht, während man in den ersten Apparat atmosphärische Luft einbläst, um das Schwefelcalcium wieder zu Calciumsulfat zu oxydiren. Behufs Verwerthung der bedeutenden Menge von Wärme, welche bei diesem Oxydationsprocesse frei wird, sind die beiden im Vorstehenden erwähnten zusammengehörigen Röhrensysteme so mit einander verbunden, dass die in einem Röhrensysteme frei werdende Wärme das Alkali- oder Erdalkalisulfat im anderen Röhrensysteme erhitzt.

W. Weldon vermuthete, dass man den Schwefel des Schwefelwasserstoffes, auch wenn derselbe mit vielen anderen Gasen gemengt sei, durch Königswasser abscheiden könne und dass man die oxydirenden Verbindungen des Königswassers durch gleichzeitig mit durchgeleitete Luft immer wieder regeneriren könne; die Endreaction wäre dann nur: $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$; das Königswasser bezieh. Nitrosylchlorid u. s. w. würden bloss als Ueberträger des Luftsauerstoffes dienen. — G. Lunge¹⁾ zeigt, dass das Verfahren technisch unbrauchbar ist.

E. Hänisch und M. Schröder in Berlin (*D. R. P. Nr. 33 100) wollen die in den Röstgasen enthaltene Schwefligsäure durch Kohle reduciren. Um eine befriedigende Schwefelausbeute zu erhalten, ist es erforderlich, die in der früher (vgl. J. 1884. 267 u. 271) angegebenen Weise von den übrigen Gasen befreite Schwefligsäure durch eine Schicht glühender Kohlen und dann durch eine mit heissen Steinen ausgesetzte Kammer zu leiten. Hier tritt eine Wechselwirkung der noch vorhandenen Schwefligsäure einerseits und des unter dem Einflusse der Kohle entstandenen Kohlenoxydes, Schwefelkohlenstoffes und Kohlen-

1) Dingl. polyt. Journ. 255 S. 38.

oxysulfides andererseits ein, bei welchen, wenn die genannten Gase in richtigem, durch Regelung der Strömungsstärke leicht zu erzielendem

Fig. 47.

Verhältnisse vorhanden waren, nur Kohlensäure und Schwefel entsteht. Oder man mischt die Schwefligsäure mit der doppelten Menge Kohlenoxyd nach der Gleichung $\text{SO}_2 + 2\text{CO} = 2\text{CO}_2 + \text{S}$. — Bei Ausführung des Verfahrens tritt die Schwefligsäure durch Rohr *a* (Fig. 47) in die durch Schnecke *s* mit Kohle gefüllten Chamottecylinder *b*, welche von aussen durch Gasfenerung erhitzt werden. Das gebildete Gasgemisch geht durch Rohr *d*, den mit Steinen ausgesetzten und durch die abziehenden Feuergase erhitzten Cylinder *e* und durch den Kanal *g* zur Kühlkammer. Der abgesetzte Schwefel fliesst durch ein Rohr bei *o* ab. — Bei der Reduction mit Kohlenoxyd lässt man durch Rohr *a* Kohlensäure eintreten, durch Rohr *s* die Schwefligsäure, welche mit dem gebildeten Kohlenoxyde zusammen durch den Cylinder *b* geht.

Schwefligsäure und Schwefelsäure.

S. Mc. Dougall in Irk Vale (Ann. P. 311595) will zur Herstellung wässriger Lösungen von Schwefligsäure Schwefel oder Kies in einem Luftstrome brennen, die Gase durch Wasser pressen¹⁾.

Wie W. B. Giles und A. Shearer²⁾ gefunden haben, ist die Bestimmung der Schwefligsäure mittels Jodlösung auch ohne die von Bunsen vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln vollkommen genau, wenn man beim Titriren die Sulfidlösung in überschüssige Jodlösung einfliessen lässt. Die Genannten haben nun dieses Verfahren auch zur Bestimmung von Schwefligsäure in wässriger Lösung angewendet. Darnach wurden die Lösungen durch Auflösung von reinstem flüssigem Schwefligsäureanhydrid (99,68 Proc.) in Wasser dargestellt. Zutritt von Luft war bei der Bereitung vollkommen ausgeschlossen. Sie fanden folgende einfache Beziehungen zwischen dem specifischen Gewichte und dem Gehalte von Schwefligsäurelösungen: Der Procentgehalt einer Lösung bei 760 Millimeter und 15,4°, mit 5 multipliziert, gibt das

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 257 S. *107.

2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 303.

specifische Gewicht über 1,000. Eine 1procentige Lösung hat also 1,005 spec. Gew. Dieses Gesetz gibt den Gehalt für alle praktischen Zwecke genügend genau, wie folgende Tabelle zeigt:

Spec. Gewicht ermittelt	Procentgehalt berechnet	Procentgehalt ermittelt
1,0051	1,02	0,99
1,0102	2,04	2,05
1,0148	2,96	2,87
1,0204	4,03	4,04
1,0252	5,04	4,99
1,0297	5,94	5,89
1,0353	7,06	7,01
1,0399	7,98	8,08
1,0438	8,76	8,68
1,0492	9,84	9,80
1,0541	10,82	10,75

Die Ziffern von Giles und Shearer stimmen am besten mit den früher von Gautier und Wagner veröffentlichten Angaben überein (vgl. J. 1884. 276).

Dittler u. Comp. in Höchst (D. R. P. Nr. 30 844) will Salzgemische herstellen, welche beim Feuchtwerden Schwefligsäure entwickeln. Diese Gemische bestehen aus den Sulfiten oder Bisulfiten der Alkalien oder alkalischen Erden oder einem Gemenge derselben und den Bisulfaten der Alkalien, welchen, falls die Entwicklung der Schwefligsäure nur ganz allmählich ohne unmittelbares Befeuchten vor sich gehen soll, noch ein Wasser anziehendes Mittel (wie Chlorcalcium, Chlorzink u. s. w.) zugefügt wird.

F. Fischer¹⁾ hat wiederholt die beim Rösten von Feinkies in Plattenöfen²⁾ entwickelten Gase untersucht. Um den Gehalt an Schwefelsäuredampf und Schwefligsäure zu bestimmen, füllte er in seinen Apparat zur Untersuchung der Rauchgase (J. 1880. 230) als Sperrflüssigkeit Erdöl statt Wasser, trieb die durch ein Porzellanrohr angesaugte Gasprobe nach dem Messen möglichst rasch in das Kalirohr und nach dem Lösen der Säuren in Pyrogallat zur Bestimmung des Sauerstoffes. In einer gleichzeitig angesaugten Probe wurde in bekannter Weise SO₂ nach Reich bestimmt. Einige Male wurde in der erhaltenen Lösung die Gesamtmenge an Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt, um so nach Abzug der durch Oxydation von SO₂ gebildeten die bereits vorhandene zu finden. — Eine in der Schwefelsäurefabrik von Meyer u. Riemann in Linden am 19. Juli 1876 so ausgeführte Versuchsreihe ergab z. B.:

1) Dingl. polyt. Journ. 258 S. 28.

2) Vgl. Wagner-Fischer: Chem. Technologie 12. Aufl. S. 279; Lunge: Handbuch der Sodaindustrie I. S. *193.

Ort der Probenahme	Zeit		SO ₂ durch J	Gesamt- säuren	Sauer- stoff	Bemerkungen
	Uhr	Min.				
Platte 2 von unten .	10	40	0,96	1,4	18,4	Thür geschlossen
4 .		55	1,52	2,2	16,6	
6 .	11	10	3,81	4,6	12,5	
Sammelkanal . . .		30	8,26	9,6	5,9	Thür offen Schieber zu " offen
	12		7,53	8,6	7,5	
Platte 6	5		8,43	11,6	3,9	
6		20	4,92	5,6	10,7	
2		40	2,48	3,9	14,8	
4	6		2,62	3,4	16,0	
Sammelkanal . . .	6	20	5,80	6,5	10,6	

Die Austrittsgase enthielten um 7 Uhr 0,4 Proc. Säuregase und 4,4 Proc. Sauerstoff.

Am 27. Juli 1877 untersuchte er in gleicher Weise die Röstgase eines Stückkiesofens in der Schwefelsäurefabrik Egestorff's Salzwerke in Linden. Acht neben einander liegende Oefen sind derart mit einander verbunden, dass die des ersten durch alle übrigen mit durchziehen. Die Gasproben wurden der letzten Abtheilung entnommen und ergaben bis 9,3 Proc. Schwefligsäure, 11,4 Gesamtsäure und 5 Proc. Sauerstoff. Die aus dem Gloverthurme tretenden Gase ergaben 6,45 Proc. SO₂, 6,8 Proc. Gesamtsäure und 10,5 Proc. Sauerstoff. Die Schwefelsäuredämpfe waren hier also fast völlig verflüssigt, wie auch Scheurer-Kestner (S. 211) annimmt. Die Austrittsgase enthielten um 4 Uhr 0,5 Proc. Säuren und 4,2 Proc. Sauerstoff, um 5 Uhr 0,7 Proc. Säuren und 4,5 Proc. Sauerstoff. Die Röstgase haben noch einen ziemlich weiten Weg unter Abdampfpfannen zurückzulegen und nehmen wahrscheinlich hier durch das Mauerwerk Luft auf. — Versuche, die Schwefelsäuredämpfe durch eine Lösung von Chlorbaryum zurückzuhalten, misslingen, wie auch G. Lunge (J. 1878. 306) gefunden hat. — Das hier angegebene volumetrische Verfahren macht zwar keinen Anspruch auf vollständige Genauigkeit, vielmehr wird der wirkliche Gehalt an Schwefelsäure etwas grösser sein; es hat aber den Vorzug, dass es innerhalb 4 bis 5 Minuten die Gesamtmenge der Säuren annähernd, den Sauerstoff aber bis auf etwa 0,2 Proc. genau erkennen lässt. Der genannte Apparat erscheint daher für die Betriebsaufsicht geeigneter als die Bestimmung von SO₂ nach Reich, da der Gehalt an Schwefelsäure nicht selten über 2 Vol.-Proc. beträgt. Auch die Bestimmung des Sauerstoffes in den Austrittsgasen verdient mehr Beachtung (vgl. S. 216).

Scheurer-Kestner¹⁾ fand in Durchschnittsproben von Pyrit-

1) Compt. rend. 99 S. 917; 100 S. 636; Bullet. de la Soc. chim. 43 S. 9: 44 S. 98.

ofengasen auf 100 Theilen Schwefligsäure 0,4 bis 9,3 Proc. SO_2 , in Form von Schwefelsäure. Die Feuchtigkeit der Luft und des verwandten Kieles genügt, alles Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure zu verwandeln. Der grösste Theil des so gebildeten Schwefelsäurehydrates wird im Gloverthurme verflüssigt, so dass sehr viele Fabriken eine Zunahme der durch den Gloverthurm fliessenden Säure beobachten. Vorster (J. 1874. 255) glaubte, dass alle diese Säure auf Kosten von Salpetrigsäure gebildet werde, welche letztere zu Stickoxydul reducirt werde und für den Process verloren gehe. Die Menge Säure, welche im Gloverthurme gebildet wird, ist nach seinen Versuchen überhaupt sehr gering. Diese Beobachtung stimmt aber nicht mit den in der Praxis gemachten Erfahrungen überein. Es ist wohl eine Beobachtung aller Schwefelsäurefabrikanten, welche früher ohne Gloverthurm arbeiteten, dass mit Einführung des letzteren die Produktionsfähigkeit der Kammern bedeutend gesteigert wurde. Scheurer-Kestner hat zur weiteren Aufklärung der Frage mehrere Versuche in seiner Fabrik in Thann angestellt; im Versuchskammersysteme wurde Staubkies von St. Bell in Malôtra'schen Etagenöfen verarbeitet. Beim ersten Versuche wurde während 16 Tagen immer dieselbe Säure zum Speisen des Glover- und Gay-Lussac-Thurmes verwendet und der Zuwachs an Säure täglich gemessen. Am Schlusse des 16. Tages wurde der Versuch beendet, indem man genau die im Anfange eingehaltenen Bedingungen beobachtete. Die Zunahme an Schwefelsäure während des Versuches betrug 15 152 Kilogr. Säure (66°) bei einem Ausbringen von 96 000 Kilogr. 15,7 Proc. der Gesammtterzeugung wurden also im Gloverthurme verflüssigt. — Bei einem zweiten Versuche wurde die Schwefelsäurebildung im Gloverthurme auf indirekte Weise bestimmt. Die in den Kammern gebildete Säure wurde genau gemessen; letztere, von der aus den Pyriten zu erwartenden Schwefelsäure abgezogen, muss annähernd die im Gloverthurme condensirte Schwefelsäure geben:

Gesammtterzeugung an Säure (66°)	. . .	48 300 Kilogr.
In den Kammern verflüssigte Säure	. . .	40 378 „
Im Gloverthurme verflüssigte Säure	. . .	<u>7 922 Kilogr.</u>

Nach diesem Versuche wurde 16,3 Proc. im Gloverthurme verdichtet. Neben dieser im Gloverthurme wirklich abgesetzten Säure entweicht jedenfalls ein bedeutender Theil in Nebelform in die Kammern. Die Verbindungsrohren zwischen Gloverthurm und Kammer sind hier sehr lang, so dass der grösste Theil der vom Gloverthurme in Nebelform entweichenden Schwefelsäure in denselben verflüssigt wird. Bei Versuchen fand man 2 bis 2,5 Procent der Gesammtterzeugung in diesen Röhren abgesetzt. Die Schwefelsäurebildung im Gloverthurme beläuft sich also auf 17 bis 19 Procent der Gesamtschwefelsäurebildung eines Systemes. Dieses Ergebniss stimmt sehr nahe überein mit der in der Praxis beobachteten höheren Leistungsfähigkeit eines Systemes, wenn es mit Gloverthurm arbeitet. Als dasselbe Kammersystem ohne Gloverthurm

arbeitete, lieferte es täglich 6000 Kilogrm. Schwefelsäure (66°). Mit Einführung des Gloverthurmes stieg das Ausbringen auf 7280 Kilogrm. Säure. Es wurden also 17,5 Proc. mehr Säure gebildet. — Durchschnittlich wird die Hälfte der im Gloverthurme verflüssigten Säure aus dem im Pyritofen gebildeten Anhydrid, der Rest durch Oxydation von Schwefligsäure durch Salpetrigsäure entstehen. — Bei mangelhaftem Zuge ist die Verwendung eines Körtling'schen Gebläses aus Hartblei empfehlenswerth (J. 1881. 165).

Zur Füllung von Gloverthürmen sind nach H. Bornträger¹⁾ Quarzsteine nicht zu empfehlen, da sie einen starken Seitendruck ausüben, innerhalb 2 bis 3 Jahren zersprengt werden und dann den ganzen Thurm verstopfen. Besser ist das Aussetzen mit feuerfesten Ziegeln auf hoher Kante, oder mit kleinen Thoncy lindern, wie solche E. Boeing in Bad Nauheim liefert. Noch besser würden aus demselben Thone hergestellte hohle Kegelstumpfe sein, welche etwa 10 Centim. hoch und an der oberen engeren Oeffnung etwa 5 Centim. weit sind, welche der Länge nach einen Spalt erhalten, damit sie bei Temperaturschwankungen nicht zerspringen.

Finch und Willoughby in Plymouth (Engl. P. 1884 Nr. 3086) wollen das aus dem Gloverthurme austretende Gasgemisch durch eine Pumpe in einen Thurm pressen, in welchem die Schwefelsäurebildung unter Druck vor sich gehen soll. Die durch ein belastetes Ventil austretenden Gase gelangen dann in den Gay-Lussac-Thurm, damit hier die nitrosen Gase unter Atmosphärendruck gelöst werden.

G. Lunge²⁾ bespricht das für die Theorie des Bleikammerprocesses wichtige Bestehen des Salpetrigsäureanhydrides im Gaszustande. Neuerdings bezweifeln Ramsay und Cundall³⁾ das Vorhandensein des Stickstofftrioxydes, N_2O_3 , im Gaszustande, nehmen aber solches in der bekannten blauen oder grünen, bei niedriger Temperatur beständigen Flüssigkeit an. In der auf den Vortrag folgenden Besprechung⁴⁾ will Armstrong sogar das Bestehen von N_2O_3 im flüssigen Zustande nicht zugeben; wenigstens sagt er, man könne die Ergebnisse jener Forscher ganz ebenso gut unter der Annahme erklären, dass sie eine Auflösung von Stickoxyd, NO, in Stickstoffperoxyd, N_2O_4 , in den Händen gehabt hätten. Dagegen hat Lunge gezeigt, dass man nur mit Salpetersäure von weniger als 1,35 spec. Gew. vorwiegend N_2O_3 erhält. Wenn ferner N_2O_3 wirklich nicht im Gaszustande bestehen könnte, sondern in NO und N_2O_4 zerfiele, so müsste bei überschüssigem Sauerstoffe nur N_2O_4 vorhanden sein, was aber nicht der Fall ist. — Lunge findet ferner, dass im trockenen Zustande aus Stickoxyd und überschüssigem Sauerstoffe vorwiegend oder ausschliesslich N_2O_4 gebildet wird. Bei überschüssigem

1) Dingl. polyt. Journ. 258 S. 422.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1376 u. 1384.

3) Journ. Chem. Soc. 1885 S. 187.

4) Abstracts of the Proc. of the Chem. Soc. 1885 Nr. 3 S. 28.

Stickoxyde entsteht neben N_2O_4 auch viel N_2O_3 , beide im Gaszustande. Bei Gegenwart von Wasser geht Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoffe ganz in Salpetersäure über. Wenn Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure zusammenkommen, so entsteht selbst bei grösstem Sauerstoffüberschusse weder N_2O_4 noch HNO_3 , sondern die Reaction ist: $2SO_2 + 2NO + O = 2SO_2(OH)(ONO) + H_2O$.

Lunge und Naef (J. 1884. 284) haben in der Atmosphäre der hinteren Kammer bei normalem Betriebe stets nur N_2O_3 nachgewiesen. Da in der Kammer immer ein grosser Ueberschuss von Sauerstoff vorhanden ist, so müsste das nach früherer allgemeiner Annahme dort frei werdende NO hauptsächlich in N_2O_4 übergehen, denn die in der Kammer als Nebel schwebenden Schwefelsäuretheilchen vermögen auf die in einiger Entfernung von ihnen mit einander in Berührung kommenden Gasmoleküle nicht einzuwirken. Nun ist aber gezeigt, dass fast oder gar keine N_2O_4 entsteht, so lange auch noch ganz wenig Schwefelsäurebildung eintritt, d. h. so lange noch merkliche Mengen von Schwefligsäure in der Kammer vorhanden sind. Mithin muss überhaupt gar kein freies NO entstehen, sondern der Process aus folgenden, für sich sehr bekannten Reactionen bestehen, deren erste von Cl. Winkler zuerst genau studirt worden ist: $2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2SO_2(OH)(ONO)$ und $2SO_2(OH)(ONO) + H_2O = 2SO_2(OH)_2 + N_2O_3$. Das Schwefeldioxyd tritt also unmittelbar mit Stickstofftrioxyd, Sauerstoff und wenig Wasser zu Nitrosylschwefelsäure zusammen, welche nebelförmig in der Kammer schwebt; beim Zusammentreffen mit mehr Wasser, welches ebenfalls als Nebel in der Kammer vertheilt ist, zerlegt sich die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure, die zu Boden sinkt, und Stickstofftrioxyd, welches von Neuem wirken kann. Es ist also nicht, wie die bisher allgemein herrschende Ansicht lautet, das Stickoxyd, sondern vielmehr das Salpetrigsäureanhydrid, welches als Sauerstoffüberträger in der Bleikammer wirkt. Dieser Vorgang wird im vordersten Theile des Kammersystemes durch das Vorwalten von Schwefligsäure, im hintersten unter Umständen durch das gänzliche Zurücktreten von Schwefligsäure, sowie stellenweise durch Wasserüberschuss beeinflusst.

P. Naef¹⁾ hat über die Vorgänge in den Schwefelsäurekammern weitere Versuche in der Fabrik von Sullivan u. Comp. in Widnes ausgeführt. Hier besteht jedes Kammersystem aus 2 Pyritöfenbatterien, 2 Gloverthürmen, 2 langen, aber engen Vorkammern, 3 gleich grossen Hauptkammern und 1 Gay-Lussac-Thurm. Die Gase der 2 Pyritöfenbatterien gehen getrennt durch die Gloverthürme, die 2 Vorkammern und 2 Hauptkammern, dann gemeinschaftlich durch die Kammer III und den Gay-Lussac-Thurm. Die wie früher (J. 1884. 285) ausgeführten Gasanalysen ergaben Folgendes:

1) Chem. Industrie 1885 S. 285.

1. Versuch	Eingang in die Vorkammer		Eingang in Kammer I		Mitte der Kammer I		Ausgang aus Kammer I	
	Proc.	Auf 100 N	Proc.	Auf 100 N	Proc.	Auf 100 N	Proc.	Auf 100 N
O	9,65	11,51	8,05	9,18	6,40	6,91	6,55	7,02
N	83,80	—	87,63	—	92,66	—	92,91	—
SO ₂ . . .	6,39	7,62	4,16	4,74	0,75	0,80	0,38	0,41
N ₂ O ₃ . .	0,042	—	0,047	—	0,059	—	0,05	—
NO	0,125	—	0,113	—	0,135	—	0,116	—
			In der Vorkammer oxydirte SO ₂ 37,8 %		Bis zur Mitte Kammer I oxydirte SO ₂ 83,1 %		Bis Ende Kammer I oxydirte SO ₂ 91,3 %	
			der in die Kammer eintretenden SO ₂ .					

2. Ver- such	Eingang in Kammer I		Mitte der Kammer I		Ausgang aus Kammer I		Mitte der Kammer II	
	Proc.	Auf 100 N	Proc.	Auf 100 N	Proc.	Auf 100 N	Proc.	Auf 100 N
O	9,15	10,48	7,32	8,00	7,05	7,62	7,10	7,66
N	86,83	—	91,56	—	92,39	—	92,66	—
SO ₂ . .	3,81	4,38	0,90	0,98	0,34	0,37	0,036	0,04
N ₂ O ₃ . .	0,067	—	0,056	—	0,096	—	0,112	—
NO . . .	0,148	—	0,165	—	0,124	—	0,09	—
			Bis Mitte Kam- mer I oxydirte SO ₂ 77,6 %		Bis Ende Kam- mer I oxydirte Säure 91,5 %		Bis Mitte Kam- mer II oxydirte SO ₂ 99,1 %	
			der in Kammer I eintretenden SO ₂ .					

Der Schwefligsäuregehalt der Gase nimmt somit wie bei den früheren Versuchen bis zur Mitte der Kammer I sehr stark ab, ändert sich aber von da bis ans Ende nur wenig. Auch bei der Kammer III scheint sich dieselbe Erscheinung zu wiederholen. Obschon die doppelte Gasmenge durch diese Kammer geht und daher auch die Geschwindigkeit entsprechend grösser ist, zeigt die der Mitte dieser Kammer entnommene Gasprobe nur Spuren von Schwefligsäure, so dass diese Erscheinung für alle Kammern gilt. — Zum Vergleiche der gasanalytischen Ergebnisse mit der Säuremessung wurden an denselben Stellen, an denen die Gasproben entnommen wurden, runde Säuretische von 0,3 Meter Durchmesser, 0,6 Meter von der Seitenwand und 0,9 Meter vom Boden der Kammer befestigt. Die gesammelte Säure floss durch eine Röhre nach aussen und wurde alle 12 Stunden untersucht. Die nächste Tabelle enthält monatliche Durchschnittszahlen, welche von der gleichen Kammer erhalten worden sind, in welche die oben erwähnten Gasanalysen ausgeführt wurden. Die Zahlen vom 4. Versuche wurden an einem anderen Kammersysteme erhalten und hauptsächlich zum Studium der Säurebildung in verschiedenen Höhen der Kammer angestellt.

3. Versuch	Säure- menge k	Spec. Gew.	Mono- hydrat k	Ver- hältniss
Anfang der Kammer	1,528	1,63	1,085	10
Mitte " "	0,821	1,65	0,599	5,5
Ende " "	0,859	1,64	0,618	5,7
4. Versuch				
Anfang der Kammer	1,471	1,65	1,074	10
Mitte der Kammer } unten (600 Millim. über der Säure)	0,735	1,64	0,529	4,9
} oben (600 Millim. unter der Decke)	0,509	1,645	0,369	3,4
Ende der Kammer	0,651	1,635	0,465	4,3

Die Säuremessungen in der Mitte und am Ende der Kammer lieferten beinahe gleiche Ergebnisse. Auf dem in der Nähe des Einganges befindlichen Säuretische setzte sich ungefähr doppelt so viel Säure ab als in der Mitte und am Ende der Kammer. — Als in verschiedenen Höhen über die Tische Bleideckel gehängt wurden, zeigte sich, dass schon bei Entfernungen der Deckel von 100 Millimeter bis 300 Millimeter auf den bedeckten Tischen dieselben Säuremengen gesammelt wurden wie auf völlig unbedecktem Tische. Dies ist nur dadurch zu erklären, dass die durch Oxydation der Schwefligsäure gebildete Schwefelsäure nicht sofort als Tropfen niederfällt, sondern mit den Gasen in Nebelform sich fortbewegt und auf den Tischen durch Oberflächenwirkung niedergeschlagen wird (vgl. J. 1884. 291). Da der Tisch nur aus der gerade mit demselben in Berührung kommenden dünnen Gasschicht Schwefelsäure abscheidet, so kann ein Bedecken des Tisches selbst in geringer Entfernung die Abscheidung der Schwefelsäure nur wenig beeinflussen. — Da sich am Ende der Kammer noch halb so viel Säure in den Tischen sammelt als am Anfange, so muss das Gas hier noch bedeutende Mengen von nebel förmig vertheilter Schwefelsäure enthalten. Die Umwandlung derselben in flüssige Form geschieht daher jedenfalls nicht augenblicklich, sondern erfordert, wie die Oxydation der Schwefligsäure selbst, Zeit. Es ist daher wohl möglich, dass schon im Anfange der Kammer gebildete Schwefelsäure erst am Ende im flüssigen Zustande abgeschieden wird, oder sogar mit dem Gase in die folgende Kammer übergeht. So verschwinden z. B. in den Vorkammern der Versuchsysteme 37 Procent der Gesamtschwefligsäure, wobei aber in Wirklichkeit nichts weniger als die entsprechende Menge Schwefelsäure in denselben verflüssigt wird. Es ist also beim Bleikammerprocesse zu unterscheiden: 1) die chemische Umwandlung von Schwefligsäure in nebel förmig vertheilte Schwefelsäure und 2) die physikalische Umwandlung letzterer in deutliche Tropfenform. Dadurch erklären sich auch die scheinbar widersprechenden Ergebnisse von Gasanalyse und Säuremessung. Letztere Beobachtungsweise gibt nur über die physikalische Umwandlung der Schwefelsäure in flüssige Form Aufschluss, ist aber für das Studium des

Fortschreitens der chemischen Reaction völlig werthlos. Ueber letzteres kann nur die Gasanalyse Aufschluss geben, aber auch dann nur unter der Bedingung, dass die Mischung der Gase auf verschiedenen Kammerquerschnitten gleichmässig ist. Da dies durch frühere von G. Lunge und Naef ausgeführte Versuche in der That bestätigt ist, muss die Gasanalyse als einzig richtiges Mittel zu derartigen Untersuchungen anerkannt werden (vgl. S. 209).

Da die Schwefelsäure nicht sofort in Tropfen niederfällt, sondern mit dem Gase sich als Nebel fortbewegt, so erklärt die Abraham'sche Theorie (J. 1882. 239) sofort, warum bei den angeführten Beobachtungen über die Schwefelsäurebildung in verschiedenen Höhen oben beinahe dieselbe Menge Säure abgesetzt wird wie unten. Diese Thatsache ist schon mehrfach erwähnt worden. Mactear glaubt aus ihr den höchst unwahrscheinlichen Schluss ziehen zu müssen, dass sich alle Schwefelsäure im obersten Theil einer Kammer, etwa 1 Meter unter der Decke, bildet. Wenn aber das Gas, wie es nach früheren Resultaten höchst wahrscheinlich ist, in der Mitte der Kammer aufsteigt, und so die nebelförmig vertheilte Säure mit sich zur Decke hebt, lässt sich obige Thatsache auch ohne Mactear's willkürliche Annahme leicht verstehen. — Höchst wahrscheinlich ist bis jetzt der physikalischen Umwandlung der Schwefelsäure in deutliche Tropfenform viel zu wenig Wichtigkeit zugeschrieben worden. Es ist sehr wohl möglich, dass der Gehalt der Gase an Schwefelsäurenebel auch auf die Oxydation der Schwefligsäure Einfluss ausübt und dieselbe verlangsamt. In diesem Falle könnte künstliche Abscheidung der Säure den Process bedeutend fördern. Der hindernde Einfluss der Anhäufung des Reactionsproduktes auf den Verlauf der chemischen Reaction selbst, ist schon bei anderen chemischen Operationen beobachtet worden. So findet nach Deville bei Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus einem Gemisch von Schwefligsäuregas und Sauerstoff durch den elektrischen Funken nur so lange Vereinigung statt, bis eine gewisse Menge SO_2 gebildet ist. Es erfolgt aber vollständige Vereinigung von Schwefligsäure und Sauerstoff, wenn das gebildete Anhydrid durch concentrirte Schwefelsäure stetig entfernt wird.

J. Thyss in Baku (* D. R. P. Nr. 30 211) will nun die Mischung der Gase in den Bleikammern dadurch befördern, dass er dieselben von oben nach unten durch eine grosse Anzahl gelochter Bleiplatten führt, welche durch Bleirahmen *a* (Fig. 48 und 49, S. 217) in 45 Centim. Entfernung von einander gehalten, auf je 15 Pfählen *D* ruhen. Durch das Rohr *B* wird Wasserdampf zugeführt. Das Gasgemisch tritt durch die Oeffnung *A* in die erste Bleisäule *C*, durchzieht die 24 Siebplatten; die nicht verflüssigten Gase treten durch die untere Oeffnung *F* in den Zwischenraum *N*, steigen in demselben in die Höhe und gehen durch eine oben angebrachte Oeffnung zur nächsten Bleicolonne u. s. f.; der Rest entweicht schliesslich aus der letzten Säule durch das Bleirohr *H*. — Beim Durchgehen der Gase durch diese durchlöcherten Scheidewände wird die fein vertheilte Schwefelsäure verflüssigt und dadurch ihre verzögernde Wir-

kung auf die Reaction beseitigt. Thatsächlich soll sich das Thyss'sche Verfahren in der Nobel'schen Fabrik in Baku vollständig bewähren.

Fig. 48.



Fig. 49.

Zur Reinigung von Schwefelsäure will Thomson in Quebec (Engl. P. 1884 Nr. 6215) die Kammersäure mit Schwefelammonium versetzen, um Arsen und Antimon zu fällen, sowie den letzten Rest von Stickstoffsäuren zu beseitigen, dann über fein zertheiltes Blei filtriren und in bekannter Weise concentriren.

Zur Ersparniss von Salpetersäure empfiehlt H. Bornträger¹⁾ die 62° Schwefelsäure, ehe sie den Gay-Lussac'schen Apparat hinabtropft, sowie den Gaskanal vor diesem Thurme im Sommer zu kühlen (bis 5°). Ebenso empfiehlt es sich zur Speisung des Gloverthurmes nur Säure aus der lichten Kammer zu nehmen und den Stand derselben nicht über 100 Millim. zu halten, da sonst bedeutende gekostete Mengen von Stickstoffverbindungen aus der Fabrikation verloren gehen.

Zur Prüfung der auffälligen Erscheinung, dass die sogen. Nitrose des Gay-Lussac-Thurmes selbst dann nur Salpetersäure enthält, wenn die eintretenden Gase erhebliche Mengen Untersalpetersäure enthalten, hat G. Lunge²⁾ die Wirkung der Koks auf Salpetersäure geprüft:

1) Dingl. polyt. Journ. 258 S. 230.

2) Chem. Industrie 1885 S. 2.

Dauer der Einwirkung	Temperatur	Salpetersäure reducirt zu N_2O_3
2½ Tage	20°	13.41 Proc.
8 Tage	20	64.78
1 Stunde	30	16.85
4½ Stunden	38 bis 40	96.71

In Berührung mit Koks wird daher die in der Schwefelsäure aufgelöste Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei mässig erhöhter Temperatur aber, wie sie im Gay-Lussac-Thurme gewöhnlich herrscht, sehr schnell und so gut wie vollständig zu Salpetrigsäure reducirt. Ob dies unmittelbar durch den Kohlenstoff oder durch Wirkung desselben auf Schwefelsäure unter Entstehung von Schwefligsäure, oder auch unter Mitwirkung des im Koks vorhandenen Schwefeleisens geschieht, muss dahingestellt bleiben.

Die Société anonyme des produits chimiques de la manufacture de Javel in Paris (*D. R. P. Nr. 30 749) will zur Wiedergewinnung der nitrosen Verbindungen bei der Fabrikation von Schwefelsäure die Gase durch einen Apparat führen, in welchem dieselben, ohne einen Widerstand überwinden zu müssen, durch einen Regen von concentrirter Schwefelsäure ziehen, ehe die Gase in den Gay-Lussac'schen Apparat gelangen; letzterer soll nur die mechanisch mitgerissene Nitrose zurückhalten ¹⁾.

A. Kux in Berlin (*D. R. P. Nr. 31 277) empfiehlt, zur Concentration verdünnter Schwefelsäure, namentlich der in Eis-

Fig. 50.

maschinen gebrauchten, dieselbe durch Röhren zu leiten, welche von Dampf umgeben sind. Der Ober- und der Untertheil *a* und *b* (Fig. 50) des Concentrationsapparates sind zu diesem Zwecke durch Bleiröhren *c* mit einander verbunden. Durch diese Röhren sowie durch das je nach den Verhältnissen anzubringende Verbindungsrohr *d* kann die im Apparate befindliche verdünnte Säure frei kreisen. Das System von Röhren *c* ist von einem Mantel *e* umschlossen, so dass, wenn durch das Rohr *f* gespannter Kesseldampf ein- und durch *g* wieder abgeführt wird, eine bedeutende Erwärmung der Säure und somit eine Entfernung des absor-

1) Dingl. polyt. Journ. 256 S. *125.

birten Wassers stattfindet. Durch die Rohrleitung *h* wird die verdünnte Säure zu- und durch die Leitung *i* die concentrirte Säure abgeführt. Durch die im höchsten Punkte des Apparates ausmündende Leitung *k* entweichen die Wasserdämpfe. Die etwa mitgerissene Säure wird durch eine Brause *l*, welcher in dem Rohre *m* Wasser zugeführt wird, niedergeschlagen. Durch eine kleine Rohrleitung *w*, welche in einen Condensationstopf mündet, wird das im Innern des Heizkörpers sich ansammelnde Niederschlagswasser abgeleitet. Das Säurestandglas *n* ist, um beim etwaigen Bruche des Glases ein Ausfließen der Säure zu verhüten, von einem Bleitrichter umgeben.

Nach H. Egells in Berlin (* D. R. P. Nr. 31 620) ist der zur Concentration von Schwefelsäure oder anderen ätzenden Flüssigkeiten bestimmte Apparat von Röhren *n* (Fig. 51 und 52) durchzogen, welche beiderseits in die Kammern *C* münden, wovon die eine mit dem Dampfkessel, die andere mit einem Dampfwaterableiter verbunden ist.

Fig. 51.

Fig. 52.

Die von Säure berührten Flächen des aus Hartblei hergestellten Apparates sind mit Weichblei überzogen, während die Aussenwände *D* aus Schmiedeseisen bestehen können. Zwischen diesen Wänden *D* und den Rohrwänden *e* ist eine Verbindung durch Stehbolzen *v* hergestellt, welche so an angegossene Warzen der Wände *e* eingeschraubt sind, dass sie nicht durch das Metall hindurchtreten. Statt der Stehbolzen können aber auch Zwischenwände angebracht werden, welche einerseits mit den Rohrwänden, andererseits mit den Aussenwänden verschraubt und so angeordnet sind, dass sie den Dampf zu einem Kreisläufe von einer Reihe oder Gruppe von Röhren zur anderen zwingen. Wenn die Röhren *n* so lang ausfallen, dass sie sich nicht mehr selbst zu tragen vermögen, so werden dieselben in geeigneten Abständen mit Ansätzen *c* versehen, welche so beschaffen sind, dass diejenigen des einen Rohres gegen die Absätze der benachbarten bezieh. oberhalb und unterhalb liegenden Röhren stossen. Ausserdem sind im Inneren des Bodens und des Deckels des Behälters Rippen *z* angeordnet, welche eine solche Stellung und Höhe haben, dass die Ansätze *c* der unteren bezieh. der oberen Rohrreihe sie berühren. Die seitlichen Röhren können sich mit ihren Ansätzen gegen die Seitenwände des Behälters legen (vgl. Oesterr. P. v. 29. Juni 1884).

Nach A. Miropoljskaja¹⁾ enthält die käufliche Schwefelsäure oft Spuren von Quecksilber, welche durch Destilliren sich nicht entfernen lassen. Diese Spuren können nur mit Hilfe der Elektrolyse unter Anwendung einer goldenen Nadel als Anode entdeckt werden. Nach der Elektrolyse der mit 10 bis 15 Th. Wasser verdünnten Schwefelsäure muss die Nadel mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, im Exsiccator getrocknet und dann in ein dünnes einerseits zugeschmolzenes Glasrohr gebracht werden. Beim Erwärmen des unteren Endes des Rohres sammelt sich im oberen Theile das Quecksilber in den charakteristischen Tropfen, welche unter dem Mikroskope wahrgenommen werden können.

A. Goldammer²⁾ fand in käuflicher Schwefelsäure 0,3 Proc. Arsen, d. h. in einem Ballon etwa 300 Grm. Arsenigsäure. 5 Kubikcentim. Schwefelsäure sollen mit 1 Grm. Zinnchlorür und 10 Kubikcentim. starker Salzsäure (1,19 spec. Gew.) gekocht, eine farblose Flüssigkeit geben, welche auch nach einiger Zeit keinen Bodensatz abscheidet.

A. B. Nobel und G. Fehrenbach in Paris (* D. R. P. Nr. 30 803) stellen Schwefelsäureanhydrid her, indem sie wasserfreie Schwefelsäure oder stark concentrirte, sogen. englische Schwefelsäure mit wasserfreier oder concentrirter Phosphorsäure erhitzen. Zu diesem Zwecke

Fig. 53.

wird ein Gefäß *a* (Fig. 53) aus Platin, Glas u. dgl. mit Stücken *B* von eisartiger Phosphorsäure gefüllt und in einem Sandbade *C* auf etwa 320° erwärmt. Leitet man nun durch Rohr *e* Dämpfe von wasserfreier oder sehr concentrirter Schwefelsäure, so bilden sich Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid, welche durch das Rohr *f* in die stark abzukühlende Vorlage gelangen, während die Phosphorsäure Wasser und zugleich einen Theil der eingetretenen Schwefelsäure zurückhält, sich damit verflüssigt und durch das Rohr *D* abläuft. Um diesen Rest Schwefelsäure zu beseitigen, wird die abfließende Säure mit etwas Wasser versetzt und

destillirt. Es bleibt alsdann nur wässrige Phosphorsäure zurück, aus welcher in der allgemein bekannten und üblichen Weise die reine Phosphorsäure wiedergewonnen wird, um von Neuem verwendet zu werden, indem man dieselbe durch die Oeffnung *A* einträgt (vgl. J. 1884. 300).

Zur Wiedergewinnung von Schwefelsäureanhydrid aus Massen, welche dasselbe im Ueberschuss enthalten, will E. D. Kendall (Am. P. 323 583) dasselbe unter Druckverminderung abkühlen und in künstlich gekühlten Behältern verdichten.

1) Journ. der russischen chem. Gesellschaft 1884 S. 689.

2) Pharm. Centralh. 1885 S. 527.

Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff.

E. Divers¹⁾ leitet gewöhnlichen Schwefelwasserstoff in ein Gemenge von Wasser mit Magnesiumhydrat, so dass sich Schwefelmagnesium bildet. Beim Erwärmen dieser Lösung auf 60° entweicht reines Schwefelwasserstoffgas (vgl. J. 1884. 306).

Einfacher noch ist der Vorschlag von F. Gerhard²⁾, durch Vermischen von Schwefelcalcium oder Schwefelalkalien mit schwefelsaurem Magnesium oder Chlormagnesium Magnesiumhydrosulfid zu bilden. Erwärmt man diese Lösung über einer Gasflamme oder durch Einstellen des Gefässes in heisses Wasser, so beginnt alsbald eine sehr gleichmässige Entwicklung von reinem Schwefelwasserstoff. Dieselbe fängt bei etwa 60° an, die Temperatur steigt allmählich höher und bei etwa 95° ist die Entwicklung nahezu beendet. Man hat es vollständig in der Hand, sie schneller oder langsamer vor sich gehen zu lassen, je nachdem man stärker oder schwächer erwärmt. Ein Ueberschäumen oder eine stossweise stürmische Entwicklung ist nicht zu befürchten. Am bequemsten und vortheilhaftesten würde die Anwendung des Schwefelcalciums sein, wie dieses im Handel zu ausserordentlich billigem Preise zu haben ist. Leider ist dasselbe aber nicht verwendbar, weil es sehr unrein ist und so viel Unlösliches enthält, dass die Entwicklung des Gases dadurch gehemmt wird. Dagegen eignet sich ein durch Glühen von Gyps mit Kohle dargestelltes Schwefelcalcium sehr gut. Man übergiesse 1 Th. desselben mit 3 Th. Wasser und füge 3 Th. krystallisirtes Chlormagnesium zu. Will man Kalium- oder Natriumhydrosulfid verwenden, so sättige man eine Lösung von 1 Th. Aetzkali oder Aetznatron in 3 bis 5 Th. Wasser mit gewöhnlichem Schwefelwasserstoff, füge das Doppelte des angewendeten Kali oder Natron, Bittersalz oder Chlormagnesium hinzu und erwärme gelinde.

Leitet man nach O. v. d. Pfordten³⁾ unreines Schwefelwasserstoffgas über erhitztes Schwefelkalium, sogen. Schwefelleber, so wird der beigemengte Arsenwasserstoff völlig zurückgehalten. Man lässt zu diesem Zwecke den trockenen Schwefelwasserstoff durch ein auf 350° erwärmtes Rohr mit Schwefelleber, dann durch eine Flasche mit Soda-lösung streichen. Die Zersetzung erfolgt nach der Formel: $2\text{AsH}_3 + 3\text{K}_2\text{S}_2 = 2\text{AsS}_3\text{K}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$.

A. Müller-Jacobs⁴⁾ machte schon früher (J. 1884. 1818) auf das grosse Lösungs- und Emulsionsvermögen der Alkalisulfoleate für die verschiedensten unorganischen und organischen, in Wasser gar nicht oder nur schwer löslichen Stoffe aufmerksam. Empfehlenswerth erschienen

1) Chemic. News 50 S. 233.

2) Archiv d. Pharm. 223 S. 384.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2897.

4) Dingl. polyt. Journ. 255 S. 391.

Lösungen von Schwefelkohlenstoff in Sulfoleaten zur Vertilgung von Rebläusen u. dgl.

Die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffes in Wasser ist nach G. Chancel und F. Parmentier¹⁾ abhängig von der Temperatur:

Temperatur	1 Liter Lösung enthält
0°	2.04 Grm. CS ₂
5°	1.99
10°	1.94
15°	1.87
20°	1.79
25°	1.69
30°	1.55
35°	1.37
40°	1.11
45°	0.70
49°	0.14

Für Chloroform ergibt sich dagegen folgende Löslichkeitstabelle:

Temperatur	Gramme Chloroform im Liter der Lösung
0	9.87
3,2	8.90
17,4	7.12
29,4	7.05
41,6	7.12
54,9	7.75

Um Schwefelkohlenstoffdampf zurückzuhalten ist nach A. Eiloard²⁾ namentlich Jod geeignet. Gepulverter Schwefel oder Leinöl halten denselben nur unvollkommen zurück.

Ammoniak.

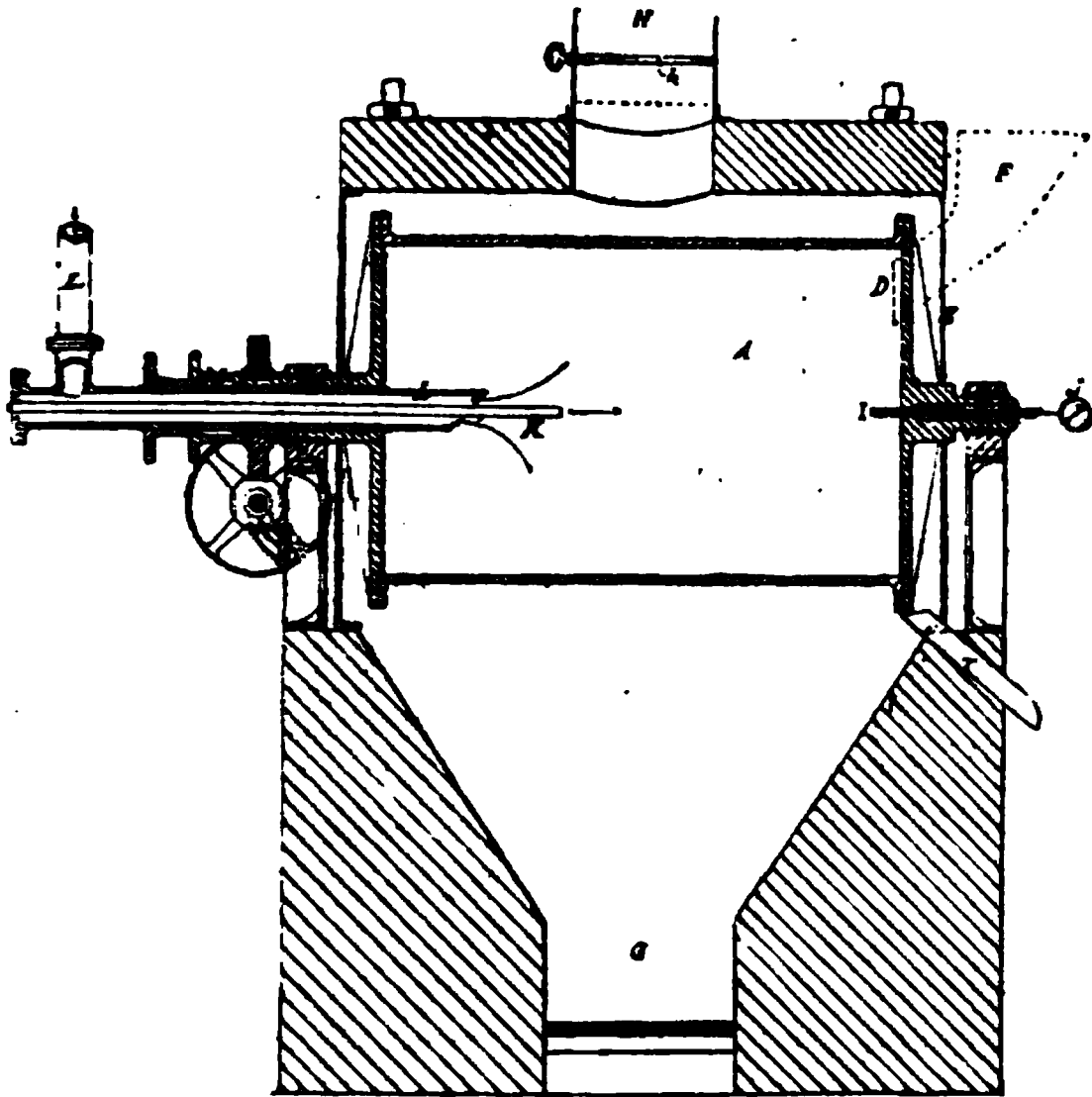
E. Carey und F. Hurter in Widnes (* D. R. P. Nr. 30 198) wollen zur Gewinnung von Ammoniak aus Ammoniumsulfat unter gleichzeitiger Verwerthung der Schwefelsäure schwefelsaures Ammonium mit 1 Aeq. oder mehr schwefelsaurem Natrium innig mischen, oder sie lösen beide Salze und lassen sie zusammen krystallisiren. Beim Erhitzen dieses Gemenges auf 350 bis 370° entweicht Ammoniak: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHSO}_4 + 2\text{NH}_3$. Bei Gegenwart von Wasserdampf geht die Reaction glatt vor sich. Das saure Natriumsulfat wird mit Kochsalz erhitzt, um Salzsäure und neutrales Sulfat zu erhalten, oder auf Schwefelsäureanhydrid verarbeitet. Der hierfür bestimmte gusseiserne, durch Vorgelege *C* (Fig. 54) um die Hohlachsen *B* drehbare Cylinder *A* ist mit einer Thür *D* versehen, durch welche das Salzgemisch eingefüllt wird. Eine lose Eisenplatte *E* dient als Schirm, um Wärmeverluste durch Strahlung zu vermeiden und gleichzeitig die Thür leicht zugänglich zu machen. Wenn

1) Compt. rend. 100 S. 773.

2) Chemic. News 51 S. 184.

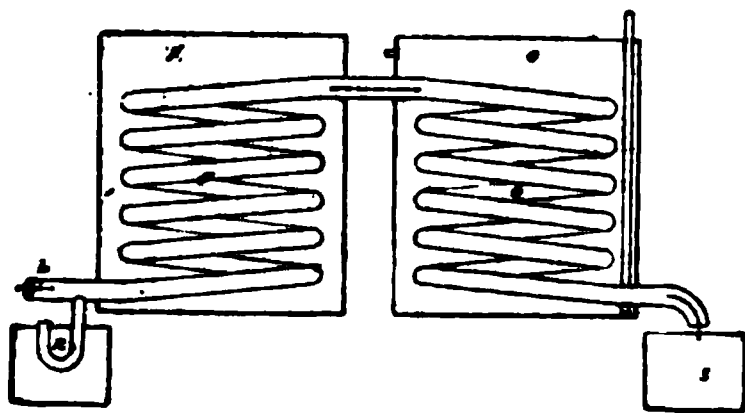
die Platte *E* und die Thür *D* entfernt worden sind, wird der Trichter *F* eingesetzt, durch welchen die Salze eingeführt werden. Nach dem Laden wird der Trichter *F* wieder weggenommen, die Thür *D* gasdicht verschlossen und die Platte *E* wieder eingesetzt. Der Cylinder wird jetzt erhitzt und in langsame Drehung gebracht. Zur Heizung des Cylinders

Fig. 54.



ist derselbe von gehörig gebundenem Mauer- und Eisenwerk eingeschlossen, jedoch so, dass er sich frei drehen und ihn die Verbrennungsgase vom Roste *G* oder einem Generator umspülen können. Die Rauchgase ziehen durch den Schornstein *H* ab, in welchem der Zug durch Schieber *h* geregelt werden kann. Um während der Behandlung die Temperatur messen zu

Fig. 55.



können, befindet sich in der hohlen Achse *B* eine luftdicht eingesetzte Eisenröhre *I*, welche in das Innere des Cylinders *A* reicht, dort aber verschlossen ist. In diese Röhre steckt man irgend ein Pyrometer *J*. Sobald die Temperatur des Cylinders hoch genug gestiegen ist, um eine Condensation von Dampf im Innern desselben nicht mehr befürchten zu müssen, lässt man durch das Rohr *K* Dampf in denselben eintreten. — Die entwickelten Gase entweichen durch das mit Stopfbüchse *M* gedichtete Rohr *L* zu einem Kühler (Fig. 55). Beide Kühlgefäße *N* und *O*

sind mit Wasser gefüllt oder, wenn die Abgangswärme benutzt werden soll, mit irgend einer zu verdampfenden Salzlösung. Die Temperatur im ersten Gefässe wird so hoch gehalten, dass nur Wasser ohne Ammoniak sich verflüssigt. Dieses Wasser wäscht dann alle mechanisch mitgerissenen oder verflüchtigten Salztheilchen aus und fliesst die so gebildete Salzlösung durch das U-Rohr *R* ab, welches zugleich Wasserverschluss bildet. Das Wasser, welches die zweite Schlange *Q* umspült, wird so kühl gehalten, dass sämtliches Ammoniak und Dampf sich condensiren; es ist leicht, den Zutritt des Dampfes in den Cylinder *A* so zu regeln, dass eine Ammoniakflüssigkeit von beliebiger Concentration entsteht und nach dem Gefässe *S* abfliesst. Will man das Ammoniak gasförmig verwenden, so lässt man die Schlange *Q* weg, macht die Schlange *P* genügend lang und erhält sie auf einer solchen Temperatur, dass nur der Dampf, nicht aber das Ammoniak sich verflüssigt. Wenn alles Ammoniak aus dem Salzgemische abgetrieben ist, so wird der Cylinder *A* entleert, indem man die Eisenplatte *E* und die Thür *D* wegnimmt und den Cylinder so dreht, dass deren Oeffnung ihre niedrigste Lage einnimmt und der geschmolzene Inhalt durch die Rinne *T* abfliesst, unterhalb deren er in irgend einem passenden Gefässe aufgefangen werden kann.

G. Blattner¹⁾ fand mit einem kleinen Versuchsapparate, dass in Gegenwart von Wasserdampf bis 98,8 Proc. Ammoniak gewonnen werden. Ohne Wasserdampf wurden nur bis 66 Proc. gewonnen, 19 Proc. blieben zurück und 15 Proc. gingen verloren, weil sie anscheinend zerstört wurden. Die Reaction selbst geht bei einer niederen Temperatur vor sich, wenn Wasserdampf zugegen ist; am günstigsten scheint es zwischen 300 und 400° zu sein, während bei Abwesenheit von Wasserdampf die Reaction gegen 400° eigentlich erst beginnt und man, um dieselbe zu Ende zu führen, gezwungen ist, bedeutend höher zu gehen, was vermuthlich Dissociation des schwefelsauren Ammoniaks herbeiführt.

Nach Isambert²⁾ erfordert die bei der Herstellung von Ammoniak vor sich gehende Reaction: $\text{CaO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ einen Wärmeverbrauch von 10,9 W.-E. Aus dem Gemische entweicht bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei Luftleere, kein Ammoniak, weil sich die Molekularverbindung $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ bildet, welche erst bei 180 bis 200° Ammoniak abgibt. Durch Baryt und Strontian wird aus Chlorammonium ebenfalls erst bei 180 bis 200° Ammoniak entwickelt, während durch Bleiglätte schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak frei wird.

H. Grüneberg in Köln und E. Blum in Berlin (*D. R. P. Nr. 33 320) schlagen die Anbringung einer sogen. Treppencolonne an Destillationsapparaten für Ammoniakwasser vor. Die Flüssigkeit tritt oben bei *a* (Fig. 56 und 57) in die obere Colonne, durchfliesst dieselbe den aufsteigenden Dämpfen entgegen, so dass das flüchtige

1) Dingl. polyt. Journ. 255 S. 252; 257 S. 474.

2) Compt. rend. 100 S. 857.

Ammoniak ausgetrieben wird. Von der unteren Colonne *b* tritt das Wasser durch das Rohr *c* nach dem Kalkgefäße *d* über, in welchem durch Zuführung von Kalkmilch das gebundene Ammoniak frei wird. Die so behandelte Flüssigkeit gelangt dann durch das Rohr *e* nach dem Schlammfacke *f* und von da durch Ueberlaufen über die einzelnen Treppen der Colonne nach dem Abflusse *g*. Umgekehrt tritt der zum Destilliren dienende Dampf durch das mit Löchern versehene Schlangenrohr *h* unten bei der Treppencolonne ein, steigt, durch die concentrischen Scheidewände *i* gezwungen, an der Colonne hoch, geht durch die Rohre *k* in die Mantelrohre *l*, welche den Dampf zwingen, die Flüssigkeit im Kalkkessel zu durchstreichen, und steigt dann durch *m* nach der oberen Colonne, welche er, mit den Ammoniakdämpfen gemischt, bei *n* verläßt. Somit kommt das abgetriebene Wasser, welches nur noch einen Theil des durch Kalk frei gemachten Ammoniaks enthält, auf der Treppencolonne in innigste Berührung mit dem frisch zutretenden Dämpfe (vgl. J. 1882. 280).

A. Feldmann¹⁾ hebt die Vorzüge der ununterbrochen arbeitenden Destillationsapparate, namentlich der Colonnen hervor. Dieselben liefern concentrirtere Ammoniakdämpfe und erfordern verhältnissmässig wenig Brennstoff. Bei einigen Constructionen macht die Behandlung mit Kalk Schwierigkeiten. Die bisher zuweilen übliche Verwendung von Natron ist zu theuer. — Bei der Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak empfiehlt es sich, die entweichenden Dämpfe durch einen kleinen Scrubber mit verdünnter Säure zu leiten, um das Ammoniak völlig zu gewinnen. Das auskristallisirte Salz sollte in Schleudern von der Lauge befreit werden. — Zur Herstellung von Ammoniakflüssigkeit mischt Feldmann

Fig. 56.

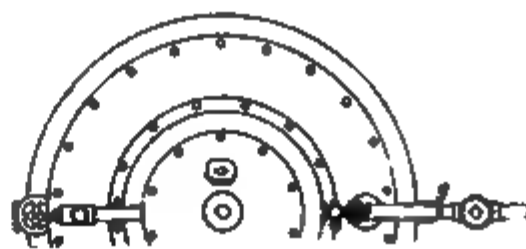


Fig. 57.

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1885 S. 768.
Fischer, Jahresber. d. chem. Technologie. XXXI.

das Gaswasser mit der erforderlichen Kalkmenge, treibt durch Filterpresse und destillirt die klare Flüssigkeit ab. Der so erhaltene rohe Salmiakgeist enthält noch Schwefelammonium, muss daher nochmals mit etwas Kalk destillirt werden. Wenn täglich 10 Kubikm. Gaswasser von 2 Proc. Ammoniakgehalt in dieser Weise concentrirt sind, so enthält das Destillat, welches täglich umzudestilliren ist und nicht ganz 1 Kubikm. beträgt, 200 Kilogrm. Ammoniak. Da nun das Ammoniak, welches in Form von Schwefelammonium vorhanden ist, etwa nur $\frac{1}{20}$ des Gesamtammoniaks ausmacht, so hat man in diesen 200 Kilogrm. Ammoniak bloss 10 Kilogrm. in Form von Schwefelammonium. Man gebraucht deshalb zur Zersetzung etwa die doppelte Menge an Kalk, also etwa 20 bis 25 Kilogrm. Kalk, den man bei der Umdestillation zusetzt. Das Produkt der Zersetzung von Schwefelammonium mit Kalk ist flüssiges Calciumsulfhydrat.

Nach A. Feldmann in Bremen (D. R. P. Nr. 31 237) wird durch die Gegenwart des Kalkschlammes die Destillation des Ammoniaks wesentlich erschwert. Es wird daher das rohe Ammoniakwasser oder Gaswasser in einen Behälter gebracht und mit Kalkmilch oder trockenem Kalkhydrat in bekannten Verhältnissen mittels Rührwerk innig vermischt. Nach beendeter Zersetzung wird das Gemisch einer Filterpresse oder Schleudertrommel zugeführt, die feste Masse von der Flüssigkeit abgeschieden und die letztere der Destillation unterworfen. Nach Abscheidung der Kalkverbindungen geht die Destillation ungleich leichter von statten, das Ammoniak kann ohne Verlust gewonnen und die Destillation in einfachster Weise in einem stetig wirkenden Colonnenapparat ausgeführt werden. — Das gleiche Verfahren kann auch bei der Herstellung von concentrirtem Ammoniakwasser (sogen. concentrirtem Gaswasser) in Anwendung kommen. Die hierbei bisher benutzten, ununterbrochen wirkenden Destillationsapparate liefern das concentrirte Ammoniakwasser nur in einer Stärke von etwa 12 bis 15 Proc. Ammoniak. Bei stärkerer Concentration treten sofort Ausscheidungen und Verstopfungen der Kühlvorrichtungen durch kohlen-saures Ammoniak ein. Wird aber die Kohlensäure der Ammoniakverbindungen im rohen Ammoniakwasser ganz oder auch nur theilweise durch Aetzkalk ausgefällt und werden die entstandenen unlöslichen Kalkverbindungen, wie vorhin angegeben, vor der Destillation entfernt, so kann man das concentrirte Ammoniakwasser in Colonnenapparaten in jeder beliebigen Concentration unmittelbar erzeugen.

Blum¹⁾ empfiehlt den Apparat von Grüneberg, Salm²⁾ den von Feldmann (J. 1883. 279).

Nach Pfannenschmidt³⁾ wird zur Verwerthung von Ammoniakwasser aus kleinen Fabriken ausgenutzte Reinigungsmasse auf einer festen Tenne in offenen Schuppen 15 bis 20 Centim. dick ausgebreitet, und darauf mit soviel Gaswasser begossen, als sie auf-

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1884 S. *267.

2) Journ. f. Gasbeleuchtung 1885 S. 802.

3) Journ. f. Gasbeleuchtung 1884 S. 266.

zunehmen im Stande ist, dann wird der nasse Haufen von allen Seiten mit einer wiederum 15 bis 20 Centim. dicken Schicht trockener Reinigungsmasse beschüttet, welche dann wiederum mit Gaswasser durchfeuchtet und mit trockener Reinigungsmasse fest bedeckt wird, und so wird fortgefahren, schichtweise die Reinigungsmasse zu durchfeuchten, die letzte, oberste Schicht Masse bleibt jedoch trocken, als Decke für das Ganze. Nach einigen Tagen der Ruhe wird der Haufen durch wiederholtes Umstechen getrocknet und ist dann zur Aufnahme neuer Mengen Wasser wieder geeignet. Selbstverständlich muss diese Arbeit möglichst bei warmer und trockener Witterung vorgenommen und der Haufen vor Regen geschützt werden. Das Schwefelammon des Gaswassers wirkt auf das Eisenoxyd der Reinigungsmasse derartig, dass sich Schwefeleisenverbindungen bilden: diese werden durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und es entsteht Eisensulfat. Die Verbindungen des Eisens mit der Schwefelsäure werden durch Einwirkung von Aetzammoniak, kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammon aus dem Gaswasser derartig zersetzt, dass sich schwefelsaures Ammoniak einerseits und Eisenoxydhydrat nebst Schwefeleisen andererseits bilden, welche beide wieder geneigt sind, mit Hülfe des Sauerstoffs der Luft und mit den in der Masse enthaltenen Schwefelverbindungen schwefelsaure Salze zu bilden, die zum Festhalten und Binden der Ammoniakverbindungen dienen. Auf diese Art ist es möglich, in die Reinigungsmasse bis 32 Proc. schwefelsaures Ammoniak einzuführen, wodurch sie selbst auf grosse Strecken bei vollen Wagenladungen versendbar wird. Dabei können auch zugleich die Cyan-, Rhodan- und Schwefelverbindungen des Gaswassers und der Reinigungsmasse verwerthbar gemacht werden. (Zu berücksichtigen ist dabei, dass dies Verfahren eine erhebliche Belästigung der Nachbarschaft veranlassen wird.)

W. J. Cooper in London (Engl. P. 1883 Nr. 2669) macht den eigenthümlichen Vorschlag das aus den Condensern abfliessende Gaswasser mit Wasser zu verdünnen, damit aus demselben kein Ammoniak abdunsten könne.

Noch unbegreiflicher ist der Vorschlag von E. A. Fales in Indianapolis (Am. P. Nr. 318 972) bei der Herstellung von Ammoniumsulfat durch Einleiten der ammoniakalischen Dämpfe in Schwefelsäure diese mit einer Schicht Theer zu bedecken.

W. Arrol in Glasgow (Engl. P. 1884 Nr. 12 174) leitet die ammoniakalischen Dämpfe in einen mit Säure gefüllten kupfernen Kessel; die ausgeschiedenen Krystalle sammeln sich in einer kupfernen Schale am Boden und werden mit dieser herausgehoben.

Zur Gewinnung von Salmiak und Kaliumsulfat will Th. Schmidthorn (Am. P. 330 155) ein Gemenge von Chlorkalium und Ammoniumsulfat mit Wasser auf 150° erhitzen; Kaliumsulfat soll auskrystallisiren, Chlorammonium bleibt in Lösung.

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Gasen sollen dieselben nach A. P. Price in London (Engl. P. 1884 Nr. 6983) über Ge-

menge von sauren Sulfaten oder Sulfiten mit indifferenten Stoffen geleitet werden.

A. Mac Dougall in Penrith (Engl. P. 1884 Nr. 15 496) will in bekannten Röstöfen erzeugte Schwefligsäure in Ammoniakflüssigkeit leiten. Das auskrystallisirte Ammoniumsulfit soll sich an der Luft in Sulfat verwandeln, die saure Mutterlauge soll zur Reinigung von Leuchtgas dienen, dessen Schwefelverbindungen durch das saure Sulfit zersetzt werden sollen.

Th. Heskin in London (Engl. P. 1884 Nr. 2491) will zur Herstellung von Salmiak borsaures Natrium mit Schwefelwasserstoff unter Druck zersetzen, die ausgeschiedene Borsäure in Ammoniakflüssigkeit lösen, das borsaure Ammonium mit Chlornatrium in Chlorammonium und Borax umsetzen.

Nach Kelly und Weigel in London (Engl. P. 1884 Nr. 8680) wird zur Herstellung von Ammoniumsulfat eine Lösung von Kieserit und Kochsalz abgekühlt, das auskrystallisirte Glaubersalz mit Ammoniak und Kohlensäure behandelt, das ausgeschiedene Natriumbicarbonat entfernt und die Lösung von Ammoniumsulfat eingedampft.

H. Bunte¹⁾ bespricht die Entwerthung der Ammoniaksalze. Die Ammoniaksalze werden im Boden weniger leicht ausgewaschen als Salpeter, wirken aber langsamer; der Preis wird wesentlich durch den des Chilisalpeters bedingt. Die Einfuhr und Ausfuhr von Ammoniaksalzen und Chilisalpeter im deutschen Zollgebiete betrug:

Gegenstände	Einfuhr in 100 Kilogrm.				Ausfuhr in 100 Kilogrm.			
	1881	1882	1883	1884	1881	1882	1883	1884
Schwefelsaures Ammoniak	346517	341175	278866	359669	545	1042	1688	900
Ammoniaksalze und Salmiakgeist . . .	8204	7830	8717	12611	7689	7007	10354	10582
Chilisalpeter . . .	899197	1269184	1661846	2006475	9173	21363	20915	9599

Das schwefelsaure Ammoniak steht unter den wichtigsten Einfuhrartikeln und der Chilisalpeter zeigt nach dem Erdöle die höchste Ziffer unter allen in Deutschland eingeführten chemischen Produkten. Eine Vergleichung von Ein- und Ausfuhr zeigt ferner, dass die letztere bei dem schwefelsauren Ammoniak und dem Chilisalpeter gegenüber der Einfuhr nur gering ist, dass also bis auf einen verschwindenden Betrag deren ganze Menge in Deutschland verbraucht wird, während die Ammoniaksalze, Salmiakgeist, Salmiak o. dgl. mit nahezu gleichen Beträgen in Ausfuhr und Einfuhr erscheinen. — Besonders bemerkenswerth ist der Vergleich der hauptsächlich aus englischen Häfen nach Deutschland eingeführten Mengen von Ammoniaksalzen mit der in Deutschland selbst

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1885 S. 774.

dargestellten Menge, welche nach zuverlässiger Schätzung von Grüneberg auf etwa 10 000 Tonnen angegeben werden kann. Es zeigt sich hieraus, dass im J. 1884 von der Gesamtmenge des im deutschen Zollgebiete verbrauchten schwefelsauren Ammoniaks noch nicht $\frac{1}{3}$ im Inlande dargestellt wird, während über $\frac{2}{3}$ vom Auslande eingeführt werden. Nimmt man an, dass gegenwärtig in Deutschland rund 1 700 000 Tonnen Gaskohlen verarbeitet werden, so könnten aus dem erhaltenen Gaswasser bei einer Ausbeute von 1 Proc. überhaupt nur 17 000 Tonnen schwefelsaures Ammoniak erhalten werden, oder noch nicht die Hälfte der in Deutschland zu landwirthschaftlichen Zwecken jährlich verbrauchten Salzmenge. Dass bei dieser Sachlage die grössere oder geringere Erzeugung von Ammoniaksalzen seitens der Gasanstalten im Inlande auf den Preis derselben keinen Ausschlag gebenden Einfluss, abgesehen von örtlichen Verhältnissen, ausüben kann, liegt auf der Hand; es ist vielmehr neben den übrigen Stickstoff haltigen Düngemitteln (Guano) in erster Linie der Chilisalpeter, für dessen Bezug Deutschland ausschliesslich auf das Ausland angewiesen ist, welcher den Preis der Ammoniaksalze auf dem Weltmarkte bestimmt. 100 Kilogr. schwefelsaures Ammoniak kosteten im J. 1882 noch 40,85 Mark, im December 1884 nur noch 26,20 Mark. — Zu berücksichtigen ist ferner, dass neuerdings auch Kokereien Ammoniumsulfat als Nebenprodukt gewinnen. Da ein Ofen jährlich etwa 9 Tonnen Sulfat liefert, so würden 4000 Koksöfen erforderlich sein, um die Einfuhr zu decken. Absatzquellen für Ammoniak sind noch die Eismaschinen und die Ammoniaksodafabriken.

Nach M. Märcker¹⁾ werden die Ammoniaksalze erst dann berufen sein, als Concurrenten des Chilisalpeters aufzutreten, wenn sie wesentlich billiger sind als der Chilisalpeter, so dass man für denselben Preis grössere Ammoniak-Stickstoffmengen verwenden kann als Chilisalpeter-Stickstoff. Unter diesen Verhältnissen aber wird dem Chilisalpeter hoffentlich in den nächsten Jahren durch die Ammoniaksalze ein schwer wiegender Wettbewerb erwachsen, welcher mit um so grösserer Freude zu begrüssen ist, als derselbe von der einheimischen Erzeugung ausgeht. Thatsächlich kosteten am 20. Juni d. J. 100 Kilogr. Chilisalpeter in Hamburg 20,60 Mark, Ammoniumsulfat 24,50 Mark, somit 1 Kilogr. Stickstoff im Salpeter 131 Pfennige, im Ammoniaksalz nur 119 Pfennige.

Chlornatrium und Salinenwesen.

A. Frank²⁾ bespricht die Entstehung und Aufschliessung der norddeutschen Salzlagerstätten.

J. S. Newberry³⁾ macht Bemerkungen über das Salzvorkommen im Staate New York.

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1885 S. 805.

2) Mittheil. des Vereins f. Gewerbfl. 1884 S. 204.

3) Engineering Mining Journ. 39 S. 247.

Das tiefste Bohrloch der Welt bei Schladbach im Preussischen, zwischen Halle und Leipzig, unweit der Grenze, hatte am 26. September d. J. eine Tiefe von 1656,30 Meter erreicht, und hofft man noch in bedeutend grössere Tiefe damit gelangen zu können, da die Weite des Bohrloches unten noch 48 Millim. beträgt. Die Temperatur an der tiefsten Stelle beträgt $+44^{\circ}$.

C. A. Raupenstrauch¹⁾ hat die Löslichkeit einiger Salze bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Löslichkeit des Chlornatriums in 100 Th. Wasser ist:

Temp.	Löslichkeit nach	
	Raupenstrauch	Andreae
0°	35,571	35,63
10	35,684	35,69
20	35,853	35,83
30	36,079	36,03
40	36,361	36,32
50	36,699	36,67
60	37,091	37,06
70	37,541	37,51
80	38,046	38,00

Zum Vergleiche sind die Zahlen von Andreae²⁾ beigesetzt.

Die Versuche mit Gyps ergaben folgende Zahlen für schwefelsaures Calcium:

Temp.	Löslichkeit	Temp.	Löslichkeit
0°	0,1765	50°	0,2083
10	0,1922	60	0,2032
20	0,2039	70	0,1960
30	0,2107	80	0,1868
40	0,2115	90	0,1757

Gyps, bei 125 bis 130° gebrannt, nimmt das Krystallwasser leicht wieder auf und zeigt schon nach 2 $\frac{1}{2}$ stündigem Schütteln die Löslichkeit des ungebrannten Gypses. Gyps, bei 250° und darüber gebrannt, ist löslicher als Krystallwasser haltiger; bei 250° gebrannt, zeigt die Lösung schon nach 10 Tagen den normalen Gehalt, bei Rothgluth gebrannt, erst nach 10wöchentlichem Stehen. Je höher also die Temperatur war, bei welcher er gebrannt wurde, um so längere Zeit ist erforderlich, bis die Lösung auf den normalen Gehalt herabgeht.

A. Schernthanner³⁾ bespricht den Wässerungsbetrieb bei den alpinen Salzbergen. — A. R. Schmidt⁴⁾ gibt Salzbergstudien.

Nach F. M. Wolff in Berlin (D. R. P. Nr. 30 302) löst man unter Anwendung der bekannten Einrichtungen des Sinkwerkbetriebs die mit Steinsalz auf der gleichen Lagerstätte vorkommenden Salze durch

1) Monatsh. f. Chemie 1885 S. 563.

2) Vgl. J. 1884. 423.

3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 278 u. 766.

4) Berg- u. hüttenm. Jahrb. 1884 S. 360.

Einleiten von Soole zusammen, oder von entsprechend zusammengesetzten Laugen getrennt auf und hebt dann die Lösungen behufs Versiedung zu Tage.

Nach Brandes in Salzuflen, Lippe (D. R. P. Nr. 31 781) wird die Soole wie gewöhnlich auf etwa $\frac{1}{3}$ verdunstet und das ausgeschiedene Grobsalz an den Pfannenbord gebracht; dann soll der Betrieb ziemlich gleichzeitig in etwa 3 Pfannen unterbrochen werden, indem die noch vorhandene Soole durch die die Pfannen mit einander verbindenden Rohrleitungen vom Pfannenboden aus in eine 4. Pfanne abgelassen wird, um das sämtliche Salz rein und abgetrocknet ausbringen und dann ein neues Werk beginnen zu können. Die so gefüllte 4. Pfanne verarbeitet die an zerfliesslichen Salzen schon reichere Soole zu Mittelkorn-, Vieh- und Fabriksalz und braucht den letzten Rest (unter Schonung des Pfannenbodens) nicht so stark auszusoggen, weil sie die Mutterlauge von 3 Werken abführen darf. Es kann aber auch aus dieser 4. Pfanne nach dem ersten Fange die Soole wieder in eine kleinere Pfanne zur weiteren Gewinnung von Vieh- und Fabriksalz abgelassen werden, wenn sie auch noch Grobsalz liefern soll.

Die Kaliwerke Aschersleben in Aschersleben (D. R. P. Nr. 32 392) vermeiden beim Eindampfen von Soolen dadurch das Festbrennen des sich ausscheidenden Bühnensalzes, sowie die sonst in dem Endprodukte vorhandene geringe Concentration, dass die Verdampfung anfangs unter Luftverdünnung stattfindet, so dass während des dabei eintretenden Ausfallens des grössten Theiles des Bühnensalzes die Temperatur so niedrig erhalten wird, dass ein Festbrennen nicht stattfinden kann. Das Kochen unter Luftverdünnung wird entweder so lange fortgesetzt, bis die Lauge mit Kochsalz, oder am besten so lange, bis dieselbe mit dem zu gewinnenden Salze gesättigt ist, worauf ein weiteres Versieden der Lösungen bei höherer Temperatur mit oder ohne Druck stattfindet. Bei diesem Fertigmachen wird durch die angewendete höhere Temperatur das Verhältniss der gelösten Salze zu einander ein anderes, weil die Löslichkeit des Chlornatriums mit der höheren Temperatur weit weniger wächst als die der anderen Salze. Es scheidet sich demnach bei diesem zweiten Theile des Verdampfungsvorganges, welcher bei höherer Temperatur stattfindet, nur das Kochsalz wie vorher im Vacuum aus, während die Lauge an ihrem Gehalte an anderen Salzen reicher wird und zwar ebenso reich, als wenn von vornherein unter Aufwendung von viel grösseren Mengen von Brennmaterial bei Siedetemperatur allein eingedampft worden wäre.

In der Saline Sülbeck, Prov. Hannover, wird die aus zwei Bohrlöchern gewonnene Soole zur Herstellung von Siedesalz verwendet. Da von demselben noch keine Analysen vorliegen, so hat F. Fischer¹⁾ beide Sorten untersucht:

1) Dingl. polyt. Journ. 256 S. 130.

	Salz aus der Soole vom alten Bohrloche	Ludwigsbrunnen
Chlornatrium	97,699	98,135
Schwefelsaures Calcium . . .	0,804	0,712
Schwefelsaures Natrium . . .	0,171	0,118
Chlormagnesium.	0,350	0,423
Wasser	0,976	0,612
Kieselsäure, Kali	Spuren	Spuren
	<hr/> 100,000	<hr/> 100,000

Salinenmutterlauge aus Pirano hatte nach L. Schneider¹⁾ folgende Zusammensetzung:

Chlormagnesium	16,485 Proc.
Magnesia (als basisches Chlorid) . . .	0,073
Brommagnesium	0,260
Kohlensaure Magnesia	0,074
Schwefelsaure Magnesia	5,181
Chlornatrium	4,867
Chlorkalium	3,019

Der von Heine vorgeschlagene Weg, das Brom durch Chlor frei zu machen, in Schwefelkohlenstoff zu lösen und aus der Tiefe der Färbung auf die Menge Brom zu schliessen, gibt bei Mutterlaugen von so hohem Bromgehalte, wie bei jener aus Pirano, kein hinreichend genaues Resultat. Zur quantitativen Bestimmung des Broms in solchen Laugensorten wendet man mit Vortheil ein von Fehling²⁾ angegebenes Verfahren an, nach welchem man eine gemessene oder gewogene Menge der chlor- und bromhaltigen Lauge mit so viel Silbernitrat versetzt, dass alles Brom als Chlorbromsilber ausgefällt wird, dessen Gewicht und Gehalt an metallischem Silber die nöthigen Werthe zur Berechnung des Bromgehaltes geben. Anstatt die Silbermenge durch Reduction des Chlorbromsilbers festzustellen, nimmt man zur Abkürzung des Verfahrens genau 1 Grm. chemisch reines Silber, löst es in Salpetersäure auf, verdünnt diese Lösung hinreichend und giesst selbe kalt in eine so grosse Menge der stark verdünnten Mutterlauge, dass beiläufig nur der sechste Theil der Chloride zersetzt wird.

Statistik folgt am Schluss des Buches.

Kalisalze.

Nach Angabe der Vereinigten chemischen Fabriken in Leopoldshall (D. R. P. Nr. 31 148) wird Schönit mit Dampf in einem mit Siebboden versehenen Gefäss, in welches der Dampf unter dem Siebboden eintritt, behandelt. Bei der geringsten Berührung zerfällt der so behandelte Schönit in ein feines Krystallpulver, welches mit einer zur vollständigen Reduction der an Magnesiumoxyd gebundenen Menge Schwefelsäure nicht ausreichenden Menge Kohle gemengt wird. Dieses

1) Berg- u. hüttenm. Jahrb. 1885 S. 194.

2) H. Fehling: Untersuchung der Soolen (Stuttgart 1847).

Gemenge wird sodann in einem mit reducirendem Feuer arbeitenden Ofen reducirt, wodurch nur die an Magnesiumoxyd gebundene Schwefelsäure bis zu 90 bis 95 Proc. reducirt wird (vgl. J. 1876. 450).

J. F. Löfasz in Stassfurt (D. R. P. Nr. 29 223) kocht rohen Kainit, welcher sich auf einem Siebe in einer offenen Pfanne befindet, mit einer heiss gesättigten Kainitlösung. Der Kainit zerfällt dabei zu Pulver, welches bei öfterem Durchrühren durch das Sieb fällt und sich auf dem Boden des Gefässes ansammelt. Sobald das Niederfallen des Kainitpulvers nachgelassen hat, entfernt man dasselbe aus der Flüssigkeit, bringt wieder rohen Kainit auf das Sieb, zerkocht diesen u. s. w. Die Kochgefässe sind so eingerichtet, dass bei Pfannen über offenem Feuer ein Anbrennen nicht stattfinden kann und dass sowohl das Kainitpulver, als auch der Rückstand seiner Zeit bequem entfernt werden kann, ohne die Arbeit unterbrechen zu müssen.

Nach H. Müller in Leopoldshall (D. R. P. Nr. 32 325) bildet sich durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Magnesiumsulfat, Chlorkalium und Eisenoxyd Kaliumsulfat und eine in Wasser schwer, in kalt gesättigter Kaliumsulfatlösung unlösliche Verbindung von Magnesia mit Eisenoxyd. Dasselbe wird durch Glühen von Eisenoxyd mit Kaliummagnesiumsulfat erreicht. — Bei Ausführung der Reaction vermischt man am besten 5 Th. krystallisirtes Kaliummagnesiumsulfat mit 2 Th. 90procentigem Chlorkalium und mit 1 bis 2 Th. pulverisirter Schwefelkiesabbrände möglichst innig durch Mahlen auf einem Kollerwerk. trägt dann dieses Gemenge in einen Flammofen ein und hält es dort 2 bis 3 Stunden hindurch bei Glühhitze im Flusse, indem man gleichzeitig für genügendes Durchstechen der geschmolzenen Masse Sorge trägt. In dem einem Sodaofen ähnlichen Flammofen wird durch Neigung des Gewölbes die Flamme so in den Schmelzraum geleitet, dass die Stichflamme die Sohle des Schmelzherdes in der Mitte trifft. Der Boden dieses Raumes besteht aus einer geräumigen gusseisernen Schale, welche nach der Arbeitsöffnung hin ein ganz allmähliches Ansteigen, sowie einen Schnabel besitzt, während ihre Wände sich nach den übrigen Richtungen hin steil erheben.

Das Auslösen des erzeugten Kaliumsulfates aus dem fein zerkleinerten Schmelzprodukte geschieht nach bekannter Methode in einem Lösekessel durch Wasser oder durch Mutterlauge von Kaliumsulfat von 19° B. mittels eingeleiteten Wasserdampfes. Es ergibt sich dann eine gesättigte Löselaug von 24 bis 25° B., aus welcher beim Erkalten sich reines Kaliumsulfat abscheidet. Die von diesem Produkte getrennte erste Mutterlauge von etwa 19° B. Schwere benutzt man zum Auslösen von Kaliumsulfat aus neuen Mengen der Schmelze.

Der im Wesentlichen Eisenoxyd- und Magnesiaverbindungen führende Rückstand wird behufs der Gewinnung des denselben noch anhaftenden Restes von Kaliumsulfat mit einer Kaliumsulfatlösung von 19° abgekocht und diese Abkochlauge zusammen mit erster Mutterlauge von 25 bis 27° B. in einer Pfanne eingedampft, welche durch die von

dem oben beschriebenen Flammofen abziehenden Feuergasen geheizt wird. Die von dem beim Erkalten dieser Lauge ausgeschiedenen Kaliumsulfate abgezogene zweite Mutterlauge dient entweder, mit Wasser auf 19° B. verdünnt, zum Abkochen der Löserückstände, oder findet bei der Fabrikation von Kaliummagnesiumsulfat als Löslauge Verwendung.

Anstatt der oben angegebenen Mischung von 5 Th. Schönit, 2 Th. 90procentigem Chlorkalium und 1 bis 2 Th. Schwefelkiesabbrände, welche allerdings für die Verarbeitung wohl die vortheilhafteste ist, in Folge der geringen Menge unlöslicher Bestandtheile im Reactionsprodukte, kann man sich zur Herstellung der Kaliumsulfatschmelze auch des Kaliummagnesiumsulfates für sich allein bedienen, gemischt mit der entsprechenden Menge von Kiesabbränden, als 5 Th. $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und 1 bis 2 Th. Kiesabbrände. Ebenso liefert auch ein Gemenge von Kieserit, Chlorkalium und Eisenoxyd im Verhältnisse ihrer Aequivalente nach dem Glühen Kaliumsulfat.

F. Brown in London (Engl. P. 1884 Nr. 11 007 bis 11 009) macht den Vorschlag zur Herstellung von kohlen-saurem Kalium Kalisalpeter mit Kohle zu verpuffen. In entsprechender Weise soll kohlen-saures Natrium hergestellt werden. (Ersterer Vorschlag ist offenbar unpraktisch, letzterer nicht neu) ¹⁾.

In der Stassfurter Kaliindustrie und in den Potaschefabriken kommt es häufig vor, dass in dem zur Potascheherstellung bestimmten Chlorkalium, welches höchstens 0,5 Proc. Chlornatrium enthalten darf, letzteres genau bestimmt werden soll. Das bisherige Verfahren, Chlorkalium, Chlormagnesium, schwefelsaures Calcium, Unlösliches und Wasser zu bestimmen und Chlornatrium als Rest zu berechnen, ist wegen des grossen Verbrauches an Platinchlorid theuer, ausserdem ungenau. E. Röttger und H. Precht ²⁾ haben nun diese Uebelstände dadurch beseitigt, dass sie die Probe mit Alkohol ausziehen, in welchem Chlornatrium leichter löslich ist, um es so von der grössten Menge des Chlorkaliums zu trennen. 100 Th. 90gewichtprocentiger Alkohol löst bei 15° 0,345 Th. Chlornatrium und nur 0,073 Th. Chlorkalium. — 20 Grm. des fein zerriebenen Chlorkaliums werden in einem Becherglase mit etwa 40 Grm. 90gewichtprocentigem Alkohol übergossen, mit einem Glasstabe öfter umgerührt, nach $\frac{1}{2}$ Stunde mit 0,5 Kubikcentim. einer 10procentigen Kaliumcarbonatlösung tropfenweise unter Umrühren versetzt und 3mal abgegossen. Ein Zusatz von Kaliumcarbonat ist deshalb erforderlich, um das mit in Lösung gegangene Chlormagnesium als Carbonat zu fällen. Es genügt dazu die oben angegebene Menge, da im 98procentigen Chlorkalium der Gehalt an Chlormagnesium unter 0,2 Proc. bleibt. Der ungelöst gebliebene Rückstand wird auf dem Filter noch einige Male ausgewaschen, das Filtrat in einer Platinschale eingedampft, der Verdampfungsrückstand gelinde geglüht und gewogen. Im Glüh-

1) Vgl. Wagner: Chemische Technologie 11. Aufl. S. 271.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2076.

rückstände wird das Chlorkalium mit Platinchlorid bestimmt und das Chlornatrium aus dem Unterschiede berechnet. Handelt es sich darum, in möglichst kurzer Zeit eine Chlornatriumbestimmung im 98procentigen Chlorkalium auszuführen, so bringt man 20 Grm. von dem fein zerriebenen 98procentigen Chlorkalium in ein auf 110 Kubikcentim. getheiltes Kölbchen (10 Kubikcentim. entsprechen dem Volumen des angewendeten Chlorkaliums), füllt etwa zu $\frac{3}{4}$ mit 90gewichtsprocentigem Alkohol, schüttelt öfter um, setzt nach $\frac{1}{2}$ Stunde 0,5 Kubikcentim. einer 10procentigen Kaliumcarbonatlösung hinzu, füllt hierauf bis zur Marke an und schüttelt nochmals um. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, hebt man mit der Pipette 50 Kubikcentim. ab, dampft ein und verfährt wie oben.

Von der Association of Official Agricultural Chemists¹⁾ werden zur Bestimmung des Kalis in Handelslüngern 10 Grm. der Probe mit 5 Kubikcentim. Salzsäure und 350 Kubikcentim. Wasser 10 Minuten lang gekocht. Nach dem Abkühlen wird zum Liter aufgefüllt und filtrirt. Nun werden 50 oder 100 Kubikcentim. des Filtrates auf 150 Kubikcentim. verdünnt, heiss mit Chlorbaryum und Baryumhydrat gefällt, das Filtrat mit kohlensaurem Ammon von Baryt befreit, eingedampft und schwach geglüht. Der Rückstand wird mit Ammoniumcarbonat haltigem Wasser ausgezogen, das Filtrat eingedampft, schwach geglüht und nunmehr das Kalium mit Platinchlorid bestimmt.

Bei der Prüfung des reinen kohlensauren Kaliums mit salpetersaurem Silber auf Sulfid, Unterschwefligsäure, Kaliumhydrat u. dgl. ist nach E. Bohl²⁾ zu berücksichtigen, dass ein erd- bis hellbrauner Niederschlag von $\text{Ag}_6\text{C}_2\text{O}_7$ entsteht, wenn die Silberlösung zu einer von Bicarbonat freien Carbonatlösung gesetzt wird. Man giesst daher in eine Lösung von 3. Grm Silbernitrat in 100 Kubikcentim. Wasser eine Lösung von 0.5 Grm. Kaliumcarbonat in 20 Kubikcentim. Wasser. Der Niederschlag sei rein weiss. Eine weitere Probe der Kalilösung behandelt man mit unzureichender Silberlösung; ist auch hierbei der entstehende Niederschlag weiss, so enthält das Präparat Bicarbonat. Man überzeuge sich durch Wiederholung dieser Reaction mit neuer Probe, welche zuvor im bedeckten Platintiegel eine Zeitlang in schwacher Rothgluth erhalten worden war.

Sodafabrikation.

a) *Ammoniaksoda und Bicarbonat.*

Geschichte. Als Erfinder des Ammoniaksodaprocesses werden gewöhnlich H. G. Dyar und J. Hemming anerkannt. Dieselben erhielten zuerst am 30. Juni 1838 ein englisches Patent für dieses Verfahren. 16 Jahre später (1854) erhielt Schloesing ein Patent in Frankreich für ein auf einer ähnlichen

1) Chemic. News 51 S. 29.

2) Archiv der Pharm. 223 S. 381.

Reaction beruhendes Verfahren. Diesem folgte ein weiteres französisches Patent von Schloesing und Rolland i. J. 1858 (vgl. J. 1855. 60; 1858. 97)¹⁾.

Wie L. Mond²⁾ hervorhebt gab Schloesing selbst zu, dass die chemischen Vorgänge des Processes, welchen sie zu verbessern suchen, schon in einem französischen Patente von Delaunay (27. Mai 1839) beschrieben sind; dieses Patent ist aber nur eine genaue Uebersetzung des englischen Patentes von Dyar und Hemming und es unterliegt keinem Zweifel, dass Delaunay nur Patentagent von Dyar und Hemming war. Vom 18. Mai 1840 stammt ein zweites französisches Patent von Delaunay, welches sehr viele wichtige Verbesserungen enthält. Der ursprüngliche von Dyar und Hemming in ihrem englischen Patente beschriebene Process ist so roh und unvollkommen, dass seine Anwendung in dieser Form nie von technischem Erfolge begleitet gewesen wäre. Das zweite Patent von Delaunay enthält eine genaue Beschreibung aller Arbeiten, wie sie heutzutage im Grossen ausgeführt werden, und es muss der Aussage von Schloesing und Rolland, dass die Chemie des Ammoniaksodaprocesses in Dyar und Hemming's Händen schon einen solchen Grad von Vollkommenheit erreichte, dass späteren Erfindern nicht mehr viel überlassen wurde, vollkommen beigestimmt werden. Aber trotzdem schlugen alle vom J. 1840 bis 1865 angestellten Versuche, den Process auch in pekuniärer und technischer Hinsicht erfolgreich zu machen, vollkommen fehl.

Es war schon lange vor Dyar und Hemming's Untersuchungen bekannt, dass durch Mischung von Kochsalz- und Ammoniumcarbonatlösungen Natriumbicarbonat erhalten wird, aber die Thatsache war nie vorher veröffentlicht. A. Vogel³⁾ erwähnt, dass er die Reaction schon in einem Notizbuche seines Vaters vom J. 1822 vorfand. A. Smith theilte L. Mond mit, dass ihm J. Thom die Reaction im J. 1838 zeigte. Aus Briefen von J. Thom geht hervor, dass er wirklich in der Fabrik von Turnbull und Ramsay in Camlachie schon im J. 1836 Soda aus Ammoniumcarbonat und Kochsalz darstellte. Das Natriumbicarbonat verwendete er zur Darstellung von Sodakrystallen (täglich 100 Kilogramm.). Nach einjähriger Arbeit wurde diese Darstellung aufgegeben. Es war dies aber jedenfalls der erste ernstliche Versuch, das Verfahren technisch zu verwenden. Nach Mittheilungen, welche L. Mond von R. Muspratt zukamen, errichteten Dyar und Hemming bald nach Herausnahme des Patentes eine kleine Fabrik in Whitechapel. Im J. 1840 baute J. Muspratt in seiner Fabrik in Newton eine Anlage unter Leitung von J. Joung. Er arbeitete nach dem Verfahren ungefähr 2 Jahre. Aber auch hier wurde es, nachdem etwa 160 000 M. geopfert worden waren, wieder aufgegeben.

Zu gleicher Zeit wurden von Kunheim in Berlin, von Seybel in Wien und einige Jahre später von Bowker in Leeds Versuche angestellt, die Schwierigkeiten des Processes zu überwinden. Im J. 1854 erhielten W. Gossage (21. Febr.), Türk (26. Mai), Schloesing (21. Juni), H. Deacon (8. Juli) Patente auf bestimmte Arbeitsverfahren. H. Deacon beschäftigte sich mit dem Processe während 2 Jahren im Grossen und stellte täglich mehrere Tonnen Soda dar. Aber auch hier hatte das Verfahren das gleiche Schicksal und nach Opferung von etwa 120 000 M. wurde es aufgegeben und eine Leblanc-Sodafabrik erbaut.

Schloesing und Rolland begannen im J. 1855 mit dem Baue einer Ammoniaksodafabrik in Putcaux bei Paris; sie erzeugten im Ganzen 316 Tonnen Soda im Laufe von 2 Jahren und waren dann ebenfalls genöthigt, die Versuche einzustellen. Als Hauptgrund des Misslingens erwähnen sie in den Annales de Chimie et Physique, Bd. 14 die hohen Salzpreise in Frankreich. Wie aber aus

1) Vgl. Frémy: Presidential Address to the French Association for the Advancement of Science, 1878. Bouley (vgl. Compt. rend., 100 S. 926). Scheurer-Kestner: Conférence à la Société d'Encouragement sur Nicolas Leblanc, 28. März 1885.

2) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885 S. 524.

3) Chem. Centralbl. 1874 S. 98.

ihren eigenen Zahlen hervorgeht, ist es wahrscheinlicher, dass der Grund nicht hierin, sondern wie bei ihren Vorgängern in der Unvollkommenheit ihrer Apparate lag.

Vom J. 1858 bis 1863 wurden keine ernstlichen Anstrengungen mehr gemacht, die technischen Schwierigkeiten des Processes zu überwinden. Erst der Energie Solvay's war es vergönnt, die von Dyar und Hemming beschriebenen Versuchsweisen technisch erfolgreich zu gestalten. Letzteren gebührt die Ehre der Erfindung des chemischen Theils des Processes, Solvay aber der Erfindung der nöthigen Apparate, um dieselben technisch auszuführen¹⁾.

E. Carey und F. Hurter in Widnes (Engl. P. 1883 Nr. 5712) wollen wie bereits S. 223 erwähnt zur Herstellung von Soda eine warme Natriumsulfatlösung von 50 bis 60° Tw. durch Zusatz einer gewissen Menge Soda von Eisen, Kalk und freier Schwefelsäure befreien, die filtrirte Lösung bis auf 38° abkühlen und dann mit Ammoniak behandeln, so dass 24 bis 25 Th. davon auf 100 Th. Sulfat kommen. Die Temperatur der Lösung darf nicht unter 32° gehen, da sonst Natriumsulfat auskrystallisirt, aber auch nicht über 38° steigen, weil sonst der erforderliche Druck unzuweckmässig hoch sein müsste. Nun wird soviel Kohlensäure eingeführt, dass sich Ammoniumbicarbonat bilden kann. Es ist zweckmässig, Kohlensäure einzuleiten, sobald die Flüssigkeit ammoniakalisch ist, da Natriumsulfat in Lösungen von Ammoniumcarbonat löslicher ist, als in Ammoniaklösung. Sobald sich Ammoniummonocarbonat gebildet hat, muss man die Kohlensäure unter Druck einführen. (Folgende Regel wird für den bei 32° (90° F.) erforderlichen Druck gegeben. Die Zahl 550 ist durch den Procentgehalt an Kohlensäure, den die zum Carbonisiren benutzten Gase zeigen, zu dividiren. Der Quotient minus 15 gibt die Anzahl engl. Pfunde für den Quadratzoll über den Luftdruck hinaus, die zur Herstellung des nöthigen Druckes nothwendig sind. Für höhere Temperaturen ergeben sich grössere Zahlen, so ist für 38° (100° F.) die Zahl 950 durch die Kohlensäureprocentzahl zu theilen.) Sobald sich Natriumbicarbonat abscheidet, lässt man die Lösung sich abkühlen. Das Bicarbonat wird gewaschen und durch Pressen von der Mutterlauge befreit, aus welcher in entsprechender Weise das Ammoniak wiedergewonnen wird.

Da der eigentliche Kostenpunkt bei der Leblanc-Sodafabrikation in der Darstellung der Schwefelsäure und des Sulfates selbst liegt, hat die Zersetzung des letzteren durch den Ammoniakprocess für sich gar keinen Werth. Durch die von F. Carey, H. Gaskell und F. Hurter in Widnes gemachte erwähnte Erfindung gestaltet sich dies nach Weldon (vgl. J. 1884. 1221) freilich ganz anders. Danach wird schwefelsaures Ammoniak beim Erhitzen mit Natriumsulfat vollständig unter Bildung von freiem Ammoniak und Natriumbisulfat zersetzt. Aus letzterem kann durch unmittelbare Einwirkung von Kochsalz wieder Natriumsulfat dargestellt werden, so dass theoretisch gar kein Verlust an Schwefelsäure stattfindet. Es treten beim Einschlagen dieses Weges folgende Arbeiten zu dem gewöhnlichen Ammoniaksoda-Verfahren hinzu:

1) In Nordamerika liefert seit etwa 2 Jahren die Solvay Process Comp. in Gedden bei Syracus N. Y. grosse Mengen von Ammoniaksoda.

Eindampfen der Natrium- und Ammoniumsulfat enthaltenden Laugen zur Trockne, dann das Erhitzen des Rückstandes nach Zugabe von Natriumsulfat, schliesslich das Zersetzen von frischem Kochsalz mit Natriumbisulfat. — Die Menge Wasser, welche bei der ersten Arbeit verdampft werden muss, wird für 1 Tonne Soda etwa 5,5 Tonnen betragen, was einem Verbräuche von etwa 1 Tonne Kohle entspricht. Für die dritte Arbeit sollte 0,5 Tonnen Kohle genügend sein, so dass die Kosten dieser beiden Behandlungen für Arbeit und Brennmaterial kaum 11 bis 12 Mark übersteigen werden. Der Werth der Salzsäure, welche für 1 Tonne Leblanc-Soda erhalten wird, ist nach Weldon's Ansicht auf etwa 48 Mark anzusetzen. Wenn die Kosten der beiden obengenannten Behandlungen zusammen 12 Mark ausmachen, so bleiben für die Durchführung der eigentlichen Reaction noch 36 Mark, so dass sicher noch ein bedeutender Gewinn erzielt werden kann.

Weldon glaubt, dass diesem Processe eine bedeutende Zukunft bevorstehe, wenn nicht erneute Versuche, aus Chlorammonium mit Magnesia freies Ammoniak und Chlormagnesium zu erhalten und aus letzterem Chlor und Salzsäure darzustellen, sich erfolgreich gezeigt hätten. Nach langjährigen Versuchen über Zersetzung von Metallchloriden kam Weldon im J. 1881 auf die Idee, letztere mit Metalloxyden zu mischen und der Einwirkung von Luft bei höherer Temperatur auszusetzen. Seit 1882 ist die Firma Pechiney u. Comp. in Salindres beschäftigt, diese Idee besonders bei Magnesium- und Manganchlorid technisch zu verwerthen (vgl. S. 253). In Salindres ausgeführte Versuche lassen keinen Zweifel, dass beim Erhitzen des durch Zufügen von Magnesia zu Magnesiumchlorid erhaltenen Magnesiumoxychlorides bei Luftzutritt mindestens die Hälfte des Chlores im Chlormagnesium als freies, natürlich mit Stickstoff verdünntes Chlorgas und die andere Hälfte als Salzsäure erhalten wird. Der Ammoniaksodafabrikant hätte also, um das Chlor aus dem Chlorammonium zu erhalten, für 1 Tonne Soda etwa 5,5 Tonnen Wasser zu verdampfen und dann eine Mischung von 940 Kilogr. Magnesiumchlorid mit ungefähr 400 Kilogr. Magnesia bei Luftzutritt zu erhitzen, um Chlor für fast 1 Tonne Chlorkalk und dazu mehr als 1 Tonne Salzsäure (27procentig) zu erhalten. Weldon glaubt, dass nach alle diesem die Tage der Leblanc-Sodafabrikation wohl gezählt sein werden¹⁾.

Bekanntlich enthält das bei der Ammoniaksodafabrikation gewonnene Natriumbicarbonat Ammoniumsalze, welche schwer zu entfernen sind. L. Mond und G. Jarmay in Northwich (D. R. P. Nr. 31 682) haben nun gefunden, dass sich aus der Lösung des rohen Bicarbonates in warmem Wasser beim Erkalten reines Bicarbonat ausscheidet, während alle Ammonsalze in Lösung bleiben. Wenn ein sehr reines Produkt gewünscht wird, kann vor dem Kühlen der Lösung die geringe Menge unlöslicher Substanzen durch Setzenlassen oder Filtriren der Lösung entfernt werden. Gewöhnlich löst man das rohe Bicarbonat in Wasser bei einer

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 255 S. 170.

Temperatur von 65° und filtrirt, um die im Wasser unlöslichen Verunreinigungen zurückzuhalten. Die klare Lösung wird entweder noch warm in Pfannen gefüllt und dann langsam abgekühlt, oder man kann sie zuvor durch Kühlröhren oder ähnliche Apparate so weit abkühlen, als möglich ist, ohne dass sich Bicarbonat ausscheidet, und dann dessen Ausscheidung durch weitere Abkühlung in Pfannen bewirken. Auch kann man die Lösung lange Pfannen oder Rinnen so durchlaufen lassen, dass sich ununterbrochen Bicarbonat ausscheidet. Das so erhaltene Bicarbonat ist von krystallinisch körniger Beschaffenheit und kann mit Leichtigkeit von der Mutterlauge in Schleudern oder auf andere Weise befreit und dann ohne Schwierigkeit getrocknet und gemahlen werden. Geschieht das Auflösen des rohen Bicarbonates unter Druck in einer Kohlensäure-Atmosphäre, so kann man höhere Temperaturen anwenden und somit auch concentrirtere Lösungen erzielen. Es ist jedoch erforderlich, die so hergestellte Lösung erst bis 65° abzukühlen, bevor der Druck wieder abgemindert wird. Die bei dem beschriebenen Vorgange verbleibende Mutterlauge kann so oft zur Auflösung von Bicarbonat benutzt werden, bis die Ammonium- und anderen Salze sich zu stark in ihr angehäuft haben. Dann kann das Ammoniak ausgekocht und die bleibende Flüssigkeit behufs Gewinnung der darin enthaltenen nichtflüchtigen Salze zur Trockne eingedampft werden. Besser verwendet man jedoch die Mutterlauge als Ersatz für einen Theil des Wassers, welches man heute zum Waschen des rohen Bicarbonates, wie es im Ammoniaksodaprocesse erhalten wird, benutzt, um dieses von Kochsalz und Ammoniumchlorid zu befreien.

Nach A. Kremel¹⁾ lässt sich in Natriumbicarbonat ein Gehalt an Monocarbonat leicht mit Phenolphthalein nachweisen, welches durch Monocarbonat roth gefärbt wird. — H. Beckurts²⁾ bestätigt die Brauchbarkeit des Verfahrens, falls keine Ammonsalze zugegen sind. Da ferner durch die maassanalytische Bestimmung nicht die Menge der Kohlensäure, sondern das an Kohlensäure gebundene Alkali bestimmt wird, so wird die etwa vorhandene Feuchtigkeit natürlich die Erkennung von einfach kohlensaurem Natrium verhindern, da der durch letzteres bedingte Mehrverbrauch an Salzsäure durch den Gehalt an Wasser wieder herabgedrückt wird. Aus demselben Grunde gibt auch eine alkalimetrische Bestimmung des Glührückstandes, wie solche von der Britischen und Oesterreichischen Pharmakopöe vorgeschrieben ist, keine Garantie für die Abwesenheit von Monocarbonat. — Die Quecksilberchlorid-Probe nach der ursprünglichen Vorschrift von Biltz³⁾ liefert brauchbare Resultate und gestattet die Feststellung eines bestimmten Gehaltes an Monocarbonat. Die Quecksilberchlorid-Probe der Pharmakopöe gibt ungleiche Resultate, da der wässerige mit Quecksilberchlorid zu versetzende Auszug

1) Pharm. Post 1884 S. 849.

2) Pharm. Centralh. 1885 S. 597.

3) Archiv der Pharm. 190 S. 205.

des Salzes je nach der Beschaffenheit des Salzes und der Art der Bereitung verschiedene Mengen Mono- bez. Bicarbonat enthält. Die Quecksilberprobe der Pharmakopöe gestattet bei sachgemässer Ausführung nicht einmal einen Gehalt von 1 Proc. Monocarbonat, ist deshalb zu scharf, da selbst bei Annahme eines im Handel vorkommenden von Monocarbonat freien Präparates das Salz in dem häufig zu öffnenden und geschüttelten, dem unmittelbaren Gebrauche dienenden Gefässe Kohlensäure verliert.

K. Thümmel¹⁾ prüfte das Biltz'sche Verfahren.

b) *Leblancsoda und Sulfat.*

Nach Versuchen von S. U. Pickering²⁾ zeigt das bei 150° entwässerte oder das durch Kochen der gesättigten Lösung wasserfreie ausgeschiedene schwefelsaure Natrium eine Lösungswärme von 57 W.-E., das auf Rothglut gebrachte 760 W.-E. und das geschmolzene sogar 857 W.-E. Nach 3 Monaten geht die Lösungswärme des letzteren auf 438 W.-E. zurück.

Der von Th. Larkin in East Jarrow erfundene Sulfatofen besteht aus einer gewöhnlichen Sulfatpfanne, welche von oben beschickt wird, und aus einem neu construirten mechanischen Röstofen; letzterer ist ein Muffelofen mit sehr flachem innerem Gewölbe. Der Raum zwischen dem unteren und oberen Gewölbe ist durch Querwände getheilt. Der Ofen wird nicht wie gewöhnlich durch ein Feuer, sondern durch eine doppelte Reihe kleinerer Feuer geheizt, von denen die einen das Ofenbett und die anderen das Gewölbe erhitzen. Die Feuerungen haben eigene Rauchkanäle, welche sich in einen grossen, zur Sulfatpfanne führenden Kanal vereinigen. Die mechanischen Vorrichtungen zum Bearbeiten der Beschickung bestehen aus einer senkrechten Achse mit wagerechten Armen, welche mit Rührreisen versehen sind. Das Rührwerk wird von unten in Bewegung gesetzt. Es ist als ein Vorzug dieses Systems anzusehen, dass das Rührwerk nicht mit den Feuergasen selbst in Berührung kommt und daher weniger Abnutzung erleidet. Ebenso ist die Anwendung mehrerer Feuer, welche sich leicht regeln lassen, ein Fortschritt; der ganze Ofen wird gleichmässig erhitzt und die Temperatur ist so regelmässig, dass nicht abwechselnde Ausdehnung und Zusammenziehung des Mauerwerkes stattfindet. Der Zug im Inneren der Muffel ist grösser als der in den Rauchkanälen, so dass ein Entweichen von Salzsäuregas durch allfällige undichte Stellen der Muffel vermieden wird. Hauptsächlich der Umstand, dass alle Arbeitsthüren während der Entwicklung der Salzsäure geschlossen sind, erlaubt, die Muffel mit bedeutend höherem Zuge als bei den gewöhnlichen Oefen arbeiten zu lassen. Die Verdichtung der Salzsäure ist ausgezeichnet und es wird nur Säure von hoher Concentration erhalten. Dies hat gleichzeitig den Vortheil.

1) Archiv der Pharm. 223 S. 918.

2) Journ. Chem. Soc. Industr. 1884 S. 686.

dass weniger Wasser durch die Absorptionsthürme zu fließen braucht und letztere mehr Arbeit verrichten können; zudem wird das Arbeiten am Ofen bedeutend erleichtert, da Belästigung durch Salzsäuregas unmöglich ist. — W. L. Rennoldson¹⁾ veröffentlicht folgende Betriebsergebnisse, welche mit 3 Oefen während 3 Monaten erhalten wurden:

Salzmenge, welche von einem Ofen in einer Woche (6 Tage) verarbeitet wird	72 Tonnen
(Das Höchste war 80 Tonnen wöchentlich)	
Verbrauchte Schwefelsäure (auf feuchtes Salz berechnet)	78 Proc.
Ausbeute an Sulfat	110 Proc.
Analyse des Sulfates	} 0,4 Proc. Säure 1,3 Proc. Natriumchlorid
Temperatur der Gase von Pfanne und Röster am Eintritt in den Absorptionsturm	
Analyse der Gase (von Pfanne und Röster) beim Austritte aus dem Absorptionsturm (0,19 Grain in 1 Kubikfuss engl.)	0,43 Grm. in 1 Kubikcentim.
Analyse der Gase im Kamine (0,07 Grain HCl in 1 Kubikfuss)	0,16 Grm. in 1 Kubikcentim.
Stärke der condensirten Salzsäure	29° Tw. (1,14) bei 16°
Ausbeute an Chlorkalk	1 Tonne von 2,3 Tonnen Salz
Kosten: Handarbeit am Ofen	
a) im Anfange	2,00 M. }
b) jetzt reducirt	1,75 }
Dampf, Kohle und Handarbeit dafür	0,145 }
Kohle für Pfanne und Ofen	1,25 }
	für 1 Tonne Sulfat

Diese Oefen arbeiten in der chemischen Fabrik St. Bede in Newcastle seit 14 Monaten. Bis jetzt waren gar keine Ausbesserungen nöthig, ausgenommen bei einigen Rührern am Rührwerke, welche durch neue ersetzt werden mussten.

J. Hedley (Engl. P. 1884 Nr. 2796) will die beim Leblanc'schen Verfahren erhaltenen Mutterlaugen mit Salpeter oder Luft oxydiren, eindampfen und schmelzen, um Eisen, Kieselsäure und Thonerde abzuscheiden, das geschmolzene caustische Natron nach dem Erkalten pulvern.

Das Eindampfen der Sodalaugen beim Leblanc'schen Prozesse erfolgt gewöhnlich durch direktes Feuer. Die Laugen kommen daher mit den immer Schwefligsäure enthaltenden Rauchgasen in Berührung, wodurch ein Theil der Soda in Sulfit oder Hyposulfit umgewandelt wird und so verloren geht. Pratt²⁾ hat versucht, diesen Verlust genauer zu ermitteln. Während mehreren Monaten wurden in den beiden Sodafabriken der Runcorn Soap and Alkali Company tägliche Proben der Brennkohle, der Rohsodalauge und Rothlauge, der Rohsalze sowie des fertigen Sodasalzes und kaustischen Sodasalzes entnommen. Diese Proben wurden am Ende jeder Woche gemischt und ein Durchschnittsmuster analysirt. In jeder Probe wurde der als Sulfid

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 316.

2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 167.

und Hyposulfit vorhandene Schwefel, sowie der Gesamtschwefel bestimmt. Aus der bei der Titration verbrauchten Jodlösung wurde nach Abzug der zur Oxydation des Sulfides nothwendigen Menge das Hyposulfit berechnet. Alle Zahlen wurden, wie dies in England allgemein üblich ist, nach Abzug der als Sulfid vorhandenen Menge Na_2O , auf 100 Na_2O umgerechnet. Folgende Analyse zeigt die durchschnittliche Zusammensetzung der Rohsodalauen auf 100 Na_2O :

NaOH	26,75 Proc.	NaCl	10,16 Proc.
Na_2S	2,87	$\text{Na}_4\text{Fe(CN)}_6$	0,313
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1,02	Na_2SiO_3	2,68
Na_2SO_4	0,58	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$	1,50
Gesamt Na_2SO_4	6,81	Eisen	0,213 1)
(Nach Oxydation)			

In der einen Fabrik, in welcher Pratt Versuche anstellte wurden wöchentlich 60 Tonnen Rohsalze dargestellt. Die Pfanne, in welcher die Laugen eingedampft wurden, war 8,5 Meter \times 2,4 Meter \times 0,4 Meter gross, die Oberfläche der Flüssigkeit, welche dem Rauchgas ausgesetzt war, betrug daher 20,4 Quadratm. Die Gesamtmenge Soda, welche wöchentlich dargestellt wurde, belief sich auf 50 Tonnen Na_2O . Das Verhältniss von Natriumoxyd in den Rohsalzen und dem in der Rothlauge verhielt sich wie 1,5:1. Die Analysen der Laugen und Salze ergaben:

	Rohlauge	Rothlauge	Rohsalze
Na_2S	1,89	5,4	—
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1,52	5,60	0,57
Gesamt Na_2SO_4	7,12	23,80	2,32
(Nach Oxydation)			

Hieraus berechnet sich eine Gesamtzunahme von 3,79 Na_2SO_4 bei Eindampfen der Rohlauge. Der Schwefel dieses Sulfates kommt theil aus mechanisch vom Drehofen durch den Zug fortgerissenem Sulfat, theil aus der im Rauchgase enthaltenen Schwefligsäure und verursacht eine Zunahme an Hyposulfit. Dieselbe beträgt nach obigen Analysen 1,0 Proc. für 100 Na_2O ; 0,41 Proc. Na_2O gehen daher durch Einwirkung von Schwefligsäure verloren. Die Gesamtzunahme von Sulfat (3,79 Proc.) vertheilt sich auf 1,89 Proc. mechanisch fortgerissenes und 1,90 Proc. aus Hyposulfit entstandenes. — Pratt hat auch den durch Schwefligsäure der Rauchgase verursachten Verlust beim Calciniren des Sodasalzes und kaustischen Sodasalzes näher bestimmt; derselbe belief sich im ersten Falle auf 0,187 Proc. Na_2O für 100 Na_2O , im zweiten auf 0,36 Proc., was einer Zunahme von 0,43 Grm. und 0,827 Grm. Sulfat für 100 Na_2O entspricht. Derselbe stellt die Durchschnittsergebnisse der Versuche folgendermaassen zusammen:

1) 27 Proc. des Eisens waren vorhanden als Natriumferrocyanat, der Rest als Ferrosnatriumsulfide $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{S}_4(4\text{H}_2\text{O})$.

Fabrik I	Zunahme an Sulfat	Verlust an Na_2O
Mechanisch fortgerissen	1,20 Proc.	—
Aus der Schwefligsäure des Rauchgases		
allein beim Eindampfen der Laugen	1,80	0,391 Proc.
allein beim Calciniren der Soda	0,258	0,112
allein beim Eindampfen und Calciniren des kaustischen Sodasalzes	0,331	0,144
	3,589 Proc.	0,647 Proc.
Fabrik II		
Mechanisch fortgerissen	1,301 Proc.	—
Durch Hyposulfitbildung verursacht	2,14	0,468
Beim Calciniren	0,82	0,36
	4,261 Proc.	0,828 Proc.

Im Durchschnitte scheint sich daher der Verlust durch Schwefligsäure für 100 Na_2O in folgender Weise zu vertheilen:

	Alkali- verlust	Zunahme an Sulfat
Eindampfen der Rohlauge	0,43 Proc.	3,22 Proc.
Calciniren der Soda	0,116	0,267
Calciniren des kaustischen Sodasalzes	0,192	0,44
	0,738 Proc.	3,927 Proc.

Es ist nach P. Naef ¹⁾ nicht gerechtfertigt, wenn Pratt bei den Analysen den Gesamtjodverbrauch, nach Abzug der für Sulfid nöthigen Menge, auf Hyposulfit berechnet. Hyposulfit kann jedenfalls nur dadurch entstehen, dass freie Schwefligsäure oder in diesem Falle wahrscheinlicher schwefligsaures Natron auf Sulfid oder Polysulfid, welches schon vorher in der Lauge vorhanden war, einwirkt. Nur die Hälfte des Schwefels im Hyposulfite stammt also wirklich aus der Schwefligsäure des Rauchgases und es ist daher höchst wahrscheinlich, dass sämtliche Zahlen in Pratt's Arbeit, welche auf die Zunahme von Sulfat durch Schwefligsäure des Rauchgases Bezug haben, um die Hälfte zu hoch angegeben sind. Die Bestimmungen über die Gesamtzunahme an Sulfat sowie die Angaben über den Alkaliverlust sind wohl als richtig zu betrachten; aber auch hier ist ein Umstand, welcher Untersuchungen dieser Art sehr schwierig macht und viel von ihrer Zuverlässigkeit verlieren lässt. Es ist dies das oft wechselnde Verhältniss der Soda in den Rohsalzen und Rothlaugen.

Wie in allen Gewerbszweigen macht sich auch in der chemischen Industrie das Bestreben immer mehr bemerkbar, die theure Handarbeit durch Maschinenarbeit zu ersetzen. Als die erfolgreichste Aenderung dieser Art ist jedenfalls die Einführung des Soda-Drehofens (vgl. J. 1884. 336) anzusehen. Seine Vortheile sind theils unmittelbare, welche sich leicht in Geldwerth angeben lassen, theils sind sie mittelbare. Als direkten Vortheil haben wir eine Ersparniss an Handarbeit, welche nach Stuart ²⁾, Direktor der Tennant'schen Fabrik zu Newcastle, für

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. 256 S. 513.

²⁾ Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 606.

1 Tonne Soda 2 M. beträgt. Die indirekten Vortheile lassen sich schwierig in Geldwerth ausdrücken; dieselben bestehen hauptsächlich in guter Zersetzung des Sulfates, reiner Soda und guter Ausbeute. Ein Verbrennen der Beschickungen, wie es oft bei den alten Handöfen vorkommt, ist durch den Drehofen unmöglich gemacht. Da die Zahl der Arbeiter bei Anwendung von Drehöfen bedeutend verringert wird, erleichtert sich die Ueberwachung. Eine Ersparniss an Kohle oder Kalkstein findet beim Drehofen nicht statt. Die Ausbesserungskosten sind sogar höher, so dass der unmittelbare Gewinn unbedeutend ist und sich nach Stuart in England nur auf 1 M. für 1 Tonne Soda (48° Na_2O) beläuft. Zusammen mit den oben erwähnten mittelbaren Vortheilen bezahlt sich trotzdem die Einführung des Drehofens namentlich in grossen Fabriken sehr gut, so dass sie allgemein platzgegriffen hat. Wie zur Darstellung von Rohsoda bedient man sich in einzelnen Fabriken auch mechanischer Oefen (vgl. J. 1882. 332) zum Calciniren und gleichzeitigen Carbonisiren der Soda. Der alte Handofen ist aber in seinem Principe viel wissenschaftlicher als diese neuen von Mactear construirten Oefen. Beim Arbeiten der Mischung im Handofen kann durch die Arbeitsthür beständig Luft eintreten, so dass die Soda nicht nur carbonisirt, sondern zu gleicher Zeit auch das in derselben enthaltene Sulfid oxydirt wird. Der Handofen braucht wenig Kohle und bedarf wenig Ausbesserungen. Der mechanische Ofen dagegen ist sehr kostspielig. Die Instandhaltung kostet 70 Pf. für 1 Tonne Soda. An Kohle wird gar nichts gespart. Nach Stuart bilden sich in den mechanischen Oefen oft Klumpen halb geschmolzener Soda, welche sich nur sehr schwierig in Wasser lösen. Wie beim Drehofen ist auch hier der unmittelbare Gewinn nicht sehr bedeutend. Die Handarbeit beträgt 1 M. gegen 3 M. beim Arbeiten mit Handöfen. Nach Abzug der Zinsen und Ausbesserungskosten bleibt etwa 1 M. unmittelbarer Gewinn für 1 Tonne Soda (48°). Daneben weist der mechanische Calcinirofen auch indirekte Vortheile auf; die erhaltene Soda ist sehr dicht und von ganz ausgezeichneter Farbe. Das Eisenoxyd scheint durch die hohe Temperatur ganz dicht zu werden, so dass es sich beim Auflösen rasch absetzt. Im Ganzen sind die Vortheile geringer als beim Drehofen und dies ist wohl der Grund, dass diese mechanischen Oefen bis jetzt nur auf einzelne sehr grosse Fabriken, namentlich in Newcastle, beschränkt sind. — Der unmittelbare Gewinn bei Anwendung von Soda-Drehöfen und Mactear's Calcinirofen statt Handarbeit beträgt 2 M. für 1 Tonne Soda. Zusammen mit den indirekten Vortheilen ist die Ersparniss nach Stuart auf 5 M. für 1 Tonne Soda anzusetzen. Mactear und Allhusen haben kostspielige Versuche über die Anwendung mechanischer Oefen zur Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure angestellt. Es ist aber wenig Hoffnung, dass ihre Pläne allgemein angenommen werden. Die Verhältnisse sind hier ungünstiger als bei den oben betrachteten mechanischen Oefen. Die Apparate sind sehr theuer und die Instandhaltung verursacht viele Kosten. Als Brennmaterial muss theurer Koks statt billiger Kohle verwendet werden. Da da

Salzsäuregas mit den Feuergasen gemischt ist, so wird die Absorption sehr schwierig. Es ist sicher ein Fehler, dass bei den neuen Apparaten keine Pfanne verwendet wird, d. h. dass man alle Salzsäure mit den Rauchgasen mischt. Die Pfannenarbeit und das Calciniren sind zwei ganz getrennte und bei verschiedenen Temperaturen vorzunehmende Arbeiten. Es ist daher jedenfalls das Richtigste, auch bei den mechanischen Oefen die Pfanne beizubehalten. Dieses Prinzip ist bei den neuen mechanischen Sulfatöfen von Black und Larkin in South-Shields angenommen worden. —

Wie J. C. Stevenson¹⁾ ausführt, findet man in chemischen Fabriken sehr oft kostspielige maschinelle Einrichtungen, wo Handarbeit viel billiger wäre. Eines der besten Mittel zum Herumschaffen von nicht zu bedeutenden Massen in chemischen Fabriken ist nach seiner Ansicht der Schubkarren. Bei Anwendung desselben ist man vollständig unabhängig von der Bodenbeschaffenheit der Fabrik. Oft finden wir in Fabriken kostspielige Schienengeleise und Eisenbahnen zum Weiterschaffen von verhältnissmässig unbedeutenden Massen, wo einige Arbeiter mit Schubkarren die Ortsveränderung in kurzer Zeit und auf viel billigere Weise bewältigen könnten. Die Verwendung von Maschinenarbeit statt Handarbeit in chemischen Fabriken sollte nur dann erfolgen, wenn eine eingehende Vergleichung der beiden Arbeitsweisen wirklich einen Vortheil festgestellt hat. Oft ist die vermeintliche Arbeitersparniss mit höheren Ausbesserungsausgaben verbunden, so dass an Stelle gewöhnlicher Handlangerarbeit gut bezahlte Handwerker beschäftigt werden müssen.

E. W. Parnell und J. Simpson in Liverpool (D. R. P. Nr. 33 255) wollen zur Zersetzung der beim Ammoniaksodaprocesse erhaltenen Chlorammoniumlaugen die Alkalirückstände des Leblanc'schen Processes verwenden. Zu diesem Zwecke wird eine Mischung von Alkalirückständen mit einer Lösung von beim Ammoniaksodaprocesse gebildetem Chlorammonium in einem geschlossenen Gefässe bis auf 100° oder darüber erhitzt, wodurch bei der stattfindenden Zersetzung Chlorcalcium als Lösung gebildet wird, während das Schwefelammonium mit dem Dampfe weggeführt wird. Zur Vermeidung eines Verlustes an Ammoniak empfiehlt es sich, die Rückstände im Ueberschusse zu verwenden. Das gleiche Ergebniss kann dadurch erzielt werden, dass man die Rückstände mit Chlorammonium auf kaltem Wege behandelt und dann die Schwefelammoniumlösung erhitzt. Die entwickelten Schwefelammoniumdämpfe werden in Wasser oder in derselben Weise in eine Lösung von Kochsalz mit Kohlensäure geleitet, wie bei der gewöhnlichen Darstellung von Soda nach dem Ammoniakprocesse freies Ammoniak allein verwendet wird. Dabei verbindet sich die Kohlensäure mit dem Natrium, während das vorher mit diesem verbundene Chlor mit dem Ammoniak Chlorammonium bildet, welches zur Behandlung einer frischen Rückstandsmenge verwendet wird, um die Behandlung zu wiederholen. Der Schwefel wird

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 501.

als Schwefelwasserstoff abgeschieden und kann, nachdem er zum Zwecke der Bindung jedweder Ammoniakspur mit einer Säurelösung ausgewaschen ist, verbrannt oder nach einer der zur Gewinnung von Schwefel oder dessen Verbindungen aus Schwefelwasserstoff dienenden Methoden behandelt werden. Wenn Soda in ungefähr gleich grossen Mengen nach dem oben beschriebenen Verfahren und nach dem Leblanc'schen Prozesse dargestellt wird, so kann der für letzteren erforderliche Schwefel zu wiederholtem Gebrauche oder Verkaufe wiedergewonnen werden.

Nach C. Opl soll der Schwefel durch Behandlung von Sodarückstand mit Schwefelwasserstoffgas als Calciumsulphydrat in Lösung gebracht werden. Diese Lösung wird nach einem anderen Patente von H. v. Miller und Opl (vgl. J. 1884. 307) eingedampft, wobei sie sich in Schwefelwasserstoff und freies Calciumhydrat zersetzen soll. Divers (J. 1884. 1221) glaubt, dass beide Vorschläge wenig Aussicht auf Erfolg haben, da der Schwefelwasserstoff nur langsam auf Sodarückstand wirkt und die Zersetzung der Lauge durch Kochen nur unvollkommen vor sich gehe. Eine andere Schwierigkeit ist nach seiner Ansicht das Einpumpen des Schwefelwasserstoffgases in die mit Sodarückstand geschlossenen Gefässe. — Nach W. Weldon¹⁾ sind obige Entwürfe vollkommen ungerechtfertigt und auf falschen Ansichten beruhend. Das Auslaugen des Sodarückstandes durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff wird schon seit 2 Jahren in der chemischen Fabrik in Hrúschau in ziemlich grossem Maassstabe ausgeführt. Ein Pumpen des Schwefelwasserstoffgases ist vollständig unnöthig, da dasselbe so schnell gelöst werden soll, als es vom Entwicklungsapparat geliefert werden kann. Die Darstellung von Calciumsulphydratlösung durch Behandeln von Sodarückstand mit Schwefelwasserstoff wird auch in Verbindung mit Lombard's Verfahren zur Gewinnung von Calciumbiphosphat verwendet und arbeitet schon 2 Jahre in Rassuen (Südfrankreich). Aus Lösungen von Phosphaten in Salzsäure wird durch Zusatz von Sulphydratlösung Calciumbiphosphat gefällt, wobei Schwefelwasserstoffgas entweicht. Letzteres hat nach einander drei mit Rührwerk versehene Gefässe, welche mit Sodarückstand und Wasser beschickt sind, zu durchziehen. Das letzte Absorptionsgefäss steht mit einem Verbrennungsapparate in Verbindung. Der entweichende Schwefelwasserstoff wird in demselben verbrannt und dann in eine Schwefelsäurekammer geleitet. Je nach der Menge Schwefelwasserstoff, welche man in Schwefelsäure umwandeln will, werden die Absorptionsgefässe mit mehr oder weniger Sodarückstand beschickt. Wenn letzterer kein Calciumhydrat enthält, wird auf 3 Tonnen Dicalciumphosphat 1 Tonne Schwefel als Schwefelwasserstoff gewonnen. Nach den gegenwärtigen Pyritpreisen sind die Kosten für 1 Tonne Schwefelwasserstoff zur Darstellung von Schwefelsäure auf etwa 30 M. anzuschlagen. Die Auslaugung von Sodarückstand nach obiger Methode ist sehr billig; dieselbe

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 171.

erfordert nur wenig Kohle, um die Rührwerke in Bewegung zu setzen, und verhältnissmässig wenig Handarbeit. — Miller und Opl's Darstellung von Schwefelwasserstoffgas aus der Sulfhydratlösung durch Kochen hat vor der Hand wenig praktische Bedeutung, da man noch kein technisches Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus letzterem Gase kennt. Wie W. Weldon aus Miller's Mittheilungen erfährt, ist es möglich, das Eindampfen der Lauge, welche 1 Tonne regenerirten Schwefel liefert, mit 1,8 Tonnen Kohle auszuführen. Da die Hälfte des Schwefelwasserstoffgases zur Behandlung von frischem Sodarückstand benutzt wird, muss für jede Tonne regenerirten Schwefels so viel Lösung verdampft werden, als 2 Tonnen Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff entspricht. Dabei werden 2.3 Tonnen reines Calciumhydrat gewonnen, welche die Verdampfungskosten mindestens decken. Die grösste Schwierigkeit ist, für die Verdampfung geeignete Gefässe zu finden, da die gewöhnlich verwendeten Metalle angegriffen werden. — Gegenwärtig arbeitet Miller an einem neuen Verfahren, um aus dem Schwefelwasserstoffgase freien Schwefel zu gewinnen. Dasselbe wird über erhitztes Calciumsulfat geleitet, wobei unter Entweichen von Wasser- und Schwefeldampf Calciumsulfid gebildet wird; letzteres wird beim Durchleiten von Luft wieder in Sulfat umgewandelt, so dass eigentlich der Sauerstoff der Luft, wenn auch nur mittelbar, den Schwefelwasserstoff oxydirt. Versuche in kleinem Maassstabe, welche in der Fabrik von Chance in Oldbury über den Process ausgeführt wurden, sollen sehr befriedigende Erfolge geliefert haben.

W. J. Kemp¹⁾ theilt Versuche über die Zersetzung von Sodarückstand mit reiner Kohlensäure mit, welche im Zusammenhange mit dem Verfahren von F. B. Rawes (vgl. J. 1884. 266) ausgeführt wurden. Sodarückstand wurde in einer verdünnten Lösung von Natriumbicarbonat aufgenommen und unter starkem Umrühren einem Strome von Kohlensäure ausgesetzt. Das Natriumbicarbonat soll dabei als Kohlensäureüberträger wirken und so die Austreibung des Schwefelwasserstoffes erleichtern und beschleunigen. Als Absorptionsgefässe wurden Glasflaschen verwendet, welche mit durch einen kleinen Elektromotor in Bewegung gesetzten Rührern versehen waren. Die Flaschen wurden in einem Wasserbade auf der für die Zersetzung besten Temperatur von etwa 45° gehalten. Das aus denselben entweichende Gas wurde zur Absorption von Schwefelwasserstoff durch Kupfersulfatlösung geleitet und nachher die Kohlensäure durch Kalilösung zurückgehalten und so bestimmt. Bei Anwendung von 3 Absorptionsflaschen konnte bei langsamer Kohlensäureentwicklung mit Leichtigkeit ein Gas erhalten werden, welches 96 Proc. Schwefelwasserstoff enthielt. Bei den Versuchen mit schnellerem Kohlensäurestrom schwankte die Zusammensetzung des Gases von 80 bis 90 Proc. Schwefelwasserstoff und 20 bis 10 Proc. Kohlensäure. Wenn die Kohlensäure nur durch eine Flasche mit Sodarückstand ging,

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. *144; Dingl. polyt. Journ. 256 S. 321.

so bestanden im Durchschnitte etwa 68 Proc. des Gases aus Schwefelwasserstoff. Dieses Ergebniss lässt darauf schliessen, dass beim Arbeiten im grossen Maassstabe jedenfalls mehrere Absorptionsgefässe angewendet werden müssten, um ein Schwefelwasserstoffgas von genügender Reinheit zu erhalten. Die einzelnen Versuchsergebnisse zeigten bedeutende Verschiedenheiten; namentlich hat die Schnelligkeit, mit welcher die Rührer gedreht werden, auf die Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffgases bedeutenden Einfluss. Bei schneller Drehung der Rührer konnte das Gas mit Leichtigkeit entzündet werden und brannte mit 3 bis 5 Centim. langer Flamme; sobald aber schwächer umgerührt wurde, erwies sich das Gas als unbrennbar. Kemp glaubt, dass durch Anwendung von Natriumbicarbonat als Kohlensäureüberträger und durch sehr gutes Mischen und Umrühren der Process auch im Grossen erfolgreiche Anwendung finden kann; daran ist aber leider, so lange keine billige technische Darstellungsweise von reiner Kohlensäure bekannt ist, sehr zu zweifeln (vgl. J. 1884. 1219).

Gladysc¹⁾ verbindet die Verwerthung der Sodarückstände mit der Herstellung von Düngerphosphaten. Die Rückstände werden mit Kohlensäure behandelt: $2\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{CaH}_2\text{S}_2$. Die Lösung wird mit einer Lösung natürlicher Phosphate in verdünnter Salzsäure versetzt. Das ausfallende Bicalciumphosphat wird als Düngmittel verwendet, der entweichende Schwefelwasserstoff verbrannt, um für Schwefelsäurefabrikation verwendet zu werden (vgl. J. 1884. 1221).

Chlor und Salzsäure.

Nach F. Schröder²⁾ werden jetzt bei der Farbenfabrikation als Nebenprodukt grosse Mengen Chlorwasserstoffsäure gewonnen, welche Chlortoluol und sonstige organische Stoffe enthalten und dadurch wegen ihres angenehmen Geruches und Geschmackes für medicinische Zwecke unbrauchbar sind. Auch durch Verwendung von schlechtem Brunnenwasser bei der Destillation kann die Chlorwasserstoffsäure durch organische Stoffe unangenehm verunreinigt werden.

Selenhaltige Salzsäure (vgl. J. 1884. 348) entsteht nach E. Divers³⁾ dadurch, dass bei der Herstellung von Sulfat mit den ersten Salzsäuredämpfen Chlorselen übergeht, welches aus dem in der Schwefelsäure gelösten Selensulfoxyd entsteht:



E. Solvay in Brüssel (D. R. P. Nr. 29 846) hat gefunden, dass wenn man zur Herstellung von Salzsäure ein Gemisch von Chlorcalcium mit Kieselsäure und mit Thonerde in solchen Verhältnissen herstellt, dass darin das Chlorcalcium der theoretisch nöthigen Menge an Kieselsäure und Thonerde entspricht, eine Masse erhalten wird, welche

1) Annal. industr. 1885 S. 116.

2) Archiv der Pharm. 223 S. 386.

3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 33.

sich bei der zur Reaction nöthigen Temperatur erweicht und zusammenhält, so dass der Apparat nur schwierig in Thätigkeit zu erhalten ist. Setzt man andererseits mehr Kieselsäure und Thonerde zu, so wird die Masse zwar in gewünschtem Grade schwer schmelzbar, andererseits aber auch untauglich zur Erzeugung von Cement oder einer anderen chemischen Verwerthung. Der Rückstand ist nicht mehr basisch und zart genug. Dagegen gelingt es, beide Bedingungen zu erfüllen, wenn man dem Gemische noch einen genügend grossen Theil des Rückstandes aus einer früheren Behandlung zusetzt. Die neue Mischung besitzt genügenden Widerstand gegen die Wärme, trotzdem dieselbe ebenso viel Kalk enthält als die mit den theoretischen Mengen von Chlorcalcium und Kieselsäure oder Thon haltigen Materialien hergestellte. Nicht alle Arten der Kieselsäure sind von gleich günstiger Wirkung auf den Verlauf der Reaction. Sand z. B. ist wenig geeignet, da sich mit demselben kein genügend gleichartiges Gemisch herstellen lässt, so dass die Reaction nur mangelhaft verläuft. Am besten eignen sich für den vorliegenden Zweck chemisch gefällte Kieselsäure, an Kieselsäure reicher Thon, Infusorienerde, Bergmehl oder Kieselguhr (vgl. J. 1882. 374).

Zur ununterbrochenen Gewinnung von Sulfat und Chlor wird nach J. Townsend in Glasgow (*D. R. P. Nr. 29 307) Chlornatrium oder Chlorkalium mit schwefelsaurem Magnesium und Thon oder Kieselerde gemischt, getrocknet und erhitzt, so dass sich eine poröse Masse bildet. Diese wird auf Wagen *a* (Fig. 58 bis 61 S. 250) zum Ofen *A* geführt und oben in die aus feuerfestem Material hergestellten flachen Retorten *C* geschüttet, welche durch die von dem Roste *b* nach *D* ziehenden Feuergase erhitzt werden. Durch Oeffnen des Retortenverschlusses *c* lässt man das fertige Material unten unmittelbar in Wagen *d* fallen, worauf die in den Retorten befindlichen oberen vorgewärmten Schichten nachrutschen und frisches Gemenge wieder darauf eingeschüttet werden kann. In den unteren Raum der Retorten münden Röhren *e* ein, welche in Form von Düsen endigen und zur Zuführung von Dampf dienen. Durch die gemeinschaftliche Wirkung der Hitze und des Dampfes auf das in den Retorten befindliche Material werden die Chlorverbindungen in Sulfate verwandelt, welche unten abgezogen werden, während die Salzsäure durch irdene Röhren *f* entweicht. Die feuerfesten Schlangenretorten *E* werden mit einem Gemische aus gleichen Theilen Braunstein, Magnesia und Thon gefüllt, welches ähnlich wie die Kalisalze vorher in einem Kollergange sehr innig gemengt und nachher in einem Muffelofen einer Temperatur von ungefähr 315° ausgesetzt und zu porösen Stücken geröstet wurde. Durch die auf dem Roste *h* erzeugten Feuergase werden diese Retorten auf einer Temperatur von 205 bis 315° erhalten. Die durch Rohr *f* zugeführte Salzsäure wird mit erwärmter Luft gemengt, welche durch das Rohr *i* zugeführt und deren Zufluss durch die Klappe *k* geregelt werden kann. — Das Gemenge von Salzsäure und erwärmter Luft wird beim Durchgange durch die in den Retorten *E* befindliche poröse Masse in Chlor und Wasserdampf zerlegt, welche zusammen durch

Röhren *l* in das Kühlschlangenrohr *F* strömen. Dabei verflüssigt sich der Wasserdampf und das Wasser fliesst an dem Ausgusse des Hebers *m* ab. Das gekühlte Chlor dagegen strömt weiter in die Chlorkammern *G*, worn dasselbe über dünn ausgebreiteten und frisch gelöschten Kalk streicht

Fig. 58.

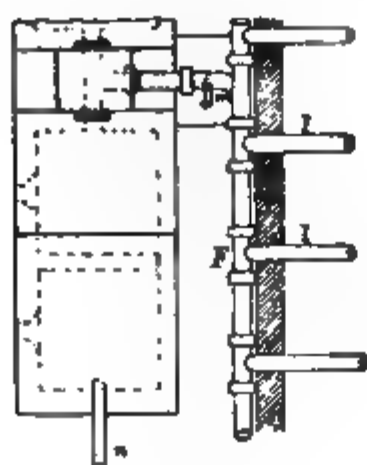
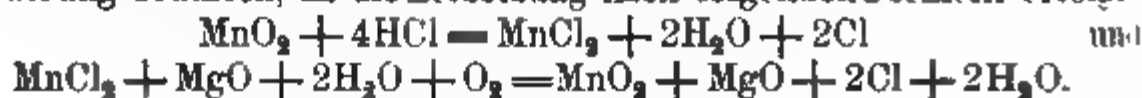


Fig. 59.

Fig. 60.

Fig. 61.

und dabei nach Sättigung der ersten Abtheilung allmählich zu der zweiten, dritten u. s. w. aufsteigt, bis es absorbirt wird. Das Rohr *n* wird mit einem Luftsauger verbunden. — Die Füllung der Retorten *E* soll keiner Erneuerung bedürfen, da die Zersetzung nach folgenden Formeln erfolgt



E. Solvay in Brüssel (*D. R. P. Nr. 31 219) macht weitere Vorschläge zur Herstellung von Chlor aus Chlorcalcium (vgl. J. 1881. 277). Aus dem zu verwendenden Thone soll durch Zusatz von Salzsäure die Kohlensäure ausgetrieben und die organischen Stoffe durch Erhitzen an der Luft zerstört werden. Um ferner ein Zusammenballen des Gemenges im Ofen zu verhüten, soll man dem Gemische von Chlorcalcium mit Kieselerde oder Thon einen genügend grossen Theil des Rück-

standes einer früheren Zersetzung zufügen. Es hat sich ferner gezeigt, dass Sand nicht geeignet für das Verfahren ist, wohl aber chemisch gefällte Kieselsäure, die in Belgien als „Ergeron“ bekannte, an Kieselsäure reiche Thonart oder Infusorienerde. Die Luft soll vor ihrem Eintritte in den Apparat durch Gefässe geführt werden, welche Aetznatron in Stücken enthalten, um von Kohlensäure und Wasser befreit zu werden. Der Zersetzungsapparat wird aus Eisen hergestellt, welches mit einer Mischung aus Thon, Natron und verglasbaren Stoffen überzogen ist. — Das auf diese Weise hergestellte Chlor ist mit Luft und Stickstoff stark verdünnt. Im dasselbe dennoch zur Herstellung von Chlorkalk verwenden zu können, wird der pulverige gelöschte Kalk in Schichten von passender Dicke auf eine Unterlage von porösen oder pulverigen mineralischen Stoffen ausgebreitet, z. B. auf Kies, Feuerstein, Sand oder vorzugsweise mineralische Gewebe, wie Asbesttuch u. dgl. Die Kalkschichten werden methodisch über einander angeordnet, ähnlich wie dies bei den Gasreinigungsmassen geschieht. Die Kalkkammern können indess auch hinter einander angebracht sein; in allen Fällen ist jedoch die Anordnung so zu treffen, dass das Chlor haltige Gasgemisch die Kalkschicht in ihrer ganzen Dicke und zwar von oben nach unten hin durchstreicht. Jede der mit dem Umschalter *A* (Fig. 62 und 63) verbundenen in einem Kreise

Fig. 62.

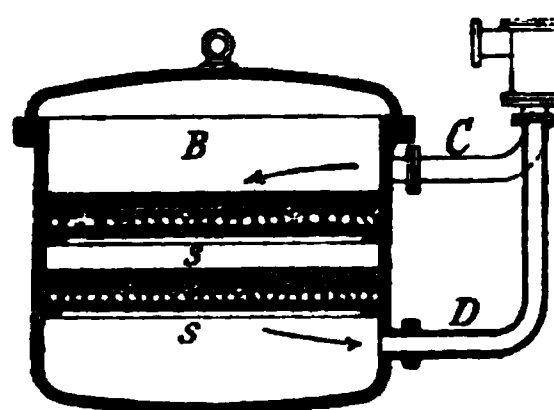
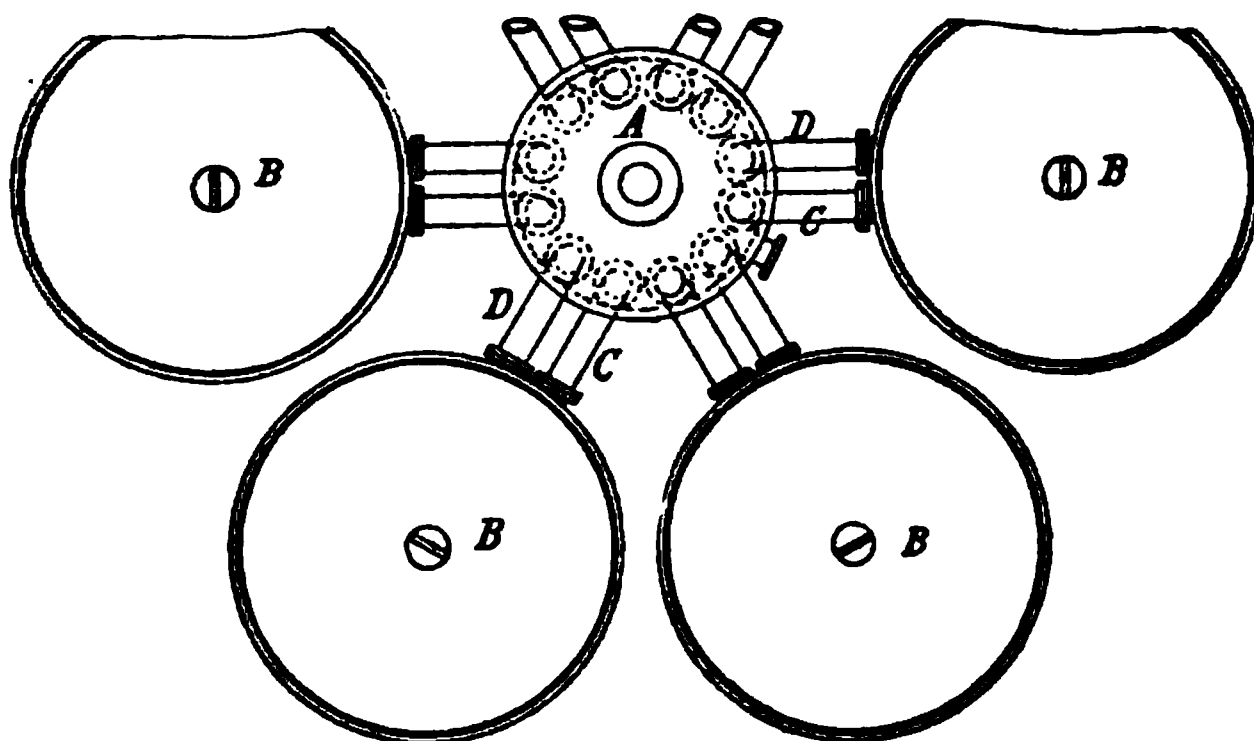
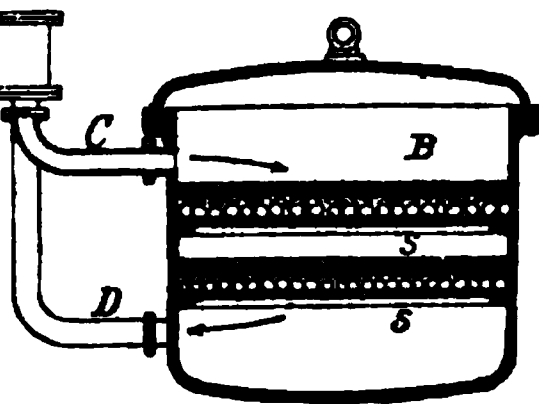


Fig. 63.



angeordneten 6 Kalkkammern *B* ist mit 2 Siebböden *s* versehen, auf denen man zunächst Asbestgewebe oder eine Unterlage aus Kies o. dgl.

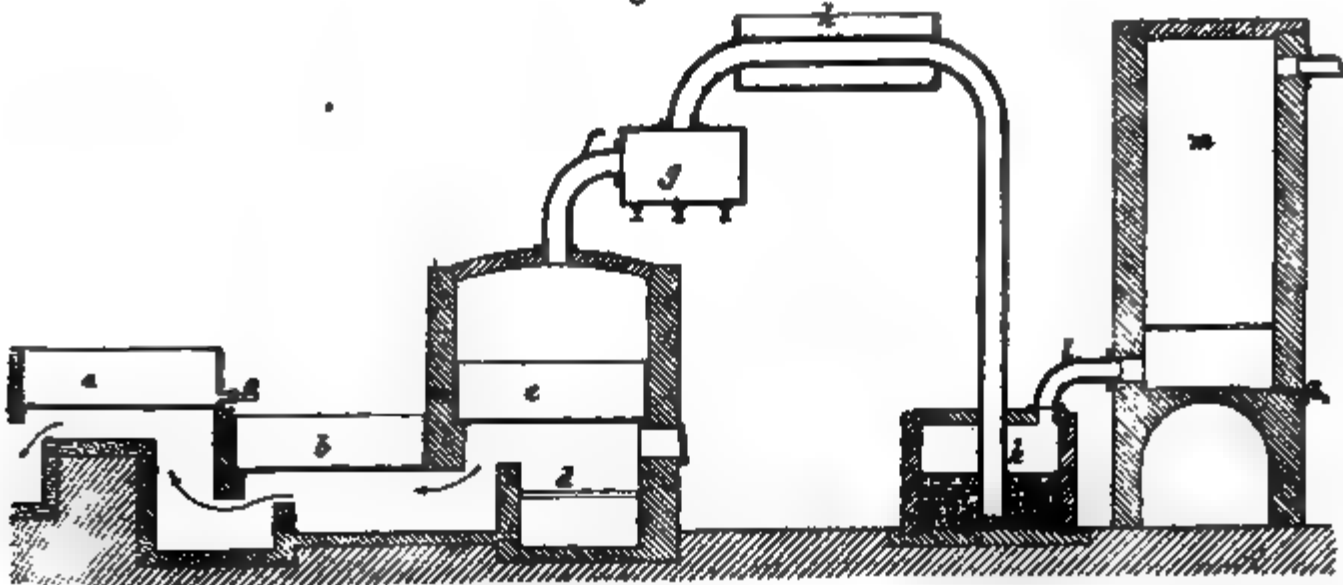
ausbreitet und dann die Kalkschicht aufschüttet. Die Chlor haltigen Gase treten in den Umschalter *A* und von da durch ein Rohr *C* in den oberen Theil der am längsten im Gebrauche befindlichen Kammer *B*; sie durchstreichen von oben nach unten zunächst die obere und dann die untere Kalkschicht und kehren dann durch das Rohr *D* nach dem Umschalter zurück, um von da in den oberen Theil der nächsten Kammer *B* einzutreten, deren Kalkschichten sie wiederum von oben nach unten durchziehen, wieder zurück in den Umschalter gelangen u. s. f. bis zu der Kammer mit der frischesten Kalkbeschickung. Es sind immer nur fünf Kammern *B* im Gebrauche, da die sechste, sobald der in ihr gebildete Chlorkalk die gewünschte Stärke erreicht hat, zur Entleerung und Wiederbeschickung ausgeschaltet wird.

Um bei der Darstellung von Chlor aus Chlorcalcium mittels Kieselsäure und Thonerde die erforderliche Zersetzungstemperatur besser erhalten zu können, versetzen Solvay u. Comp. in Brüssel (D. R. P. Nr. 32 331) das Reaktionsgemisch mit Ziegelstücken, Porzellanbrocken, Kiesel oder Kalk, welche beim Heruntersinken die aufsteigende Luft vorwärmen. Diese Zusätze werden von den Reaktionsrückständen getrennt und oben wieder in den Ofen gebracht, so dass sie ununterbrochen als Regenerator dienen. Man hat bereits vorgeschlagen, das Chlorammonium der Ammoniaksodafabriken nach der Hauptreaction in fester Gestalt zu gewinnen durch Eindampfen der filtrirten und vom Ammoniumbicarbonat befreiten Flüssigkeit. Dieses trockene Chlorammonium kann nun in seinem festen Zustande mit Hilfe der genannten Rückstände zerlegt werden, indem man diese zermahlen innig darunter mischt und das Gemisch erhitzt. Es bilden sich freies Ammoniak und Chlorcalcium, welches das ursprüngliche Reaktionsgemisch wiederherstellt.

Zur Verwerthung der Chlorcalciumrückstände der Ammoniaksodafabrikation für die Erzeugung von Chlor werden dieselben nach Ch. Taquet in Chauny, Frankreich (*D. R. P. Nr. 30 839) mit reiner Kieselerde und Mangansuperoxyd erhitzt; die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $\text{CaCl}_2 + \text{MnO}_2 + 2\text{SiO}_2 = 2\text{Cl} + \text{CaSiO}_3 + \text{MnSiO}_3$. Die Concentration der Chlorcalciumlaugen wird in einer gusseisernen Pfanne *a* (Fig. 64) bis zum Erscheinen krystallinischer Chlorcalciumhäutchen bewirkt. Alsdann lässt man nach Herausziehen des Pfropfens *c* die concentrirte Flüssigkeit in das Gefäß *b* laufen, um dieselbe völlig zur Trockne zu bringen. 500 Kilogr. Chlorcalcium werden gepulvert mit ungefähr 450 Kilogr. gepulvertem Mangansuperoxyd und 550 Kilogr. Kieselsäure gemischt. Diese Mischung wird alsdann auf der Platte *e* aus feuerfesten Steinen ausgebreitet und mittels des Herdes *d* bis zur Rothglut erhitzt. Das Chlor entweicht durch das Rohr *f* in die aus feuerfesten Steinen hergestellte Kammer *g*, kühlt sich in dem Kühlgefäße *h* ab und gelangt in einen Steintrog *k*, welcher Wasser und Mangansuperoxyd enthält. Wenn nämlich das Chlorcalcium noch etwas Wasser enthält, so bildet sich gleichzeitig Chlor und Salzsäure: $2\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + 3\text{SiO}_2 = 2\text{Cl} + 2\text{HCl} + \text{MnSiO}_3 + 2\text{CaSiO}_3$. Indem nun das Gemisch

beider Gase auf Mangansuperoxyd einwirkt, zersetzt sich die Salzsäure in Chlor und bildet Manganchlorür nach der Formel: $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$. Das so erhaltene Chlor geht durch Rohr *l* in den

Fig. 64.

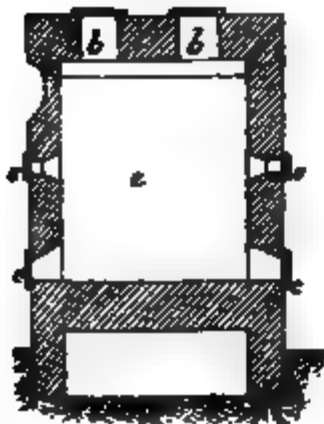


mit Chlorcalcium gefüllten Thurm *m*, um es dann in bekannter Weise zur Bildung von Chlorkalk zu verwenden.

Nach Pechiney u. Comp. in Salindres (*D. R. P. Nr. 30 841) werden die Chlorüre des Mangans, Magnesiums u. dgl. behufs Zersetzung in vier mit Schaulöchern *s* versehene senkrechte Arbeitskammern *e* der in Fig. 65 und 66 skizzirten Ofenanlage eingetragen. Die zum Heizen dieser Kammern bestimmten brennenden Gase durchziehen

Fig. 65.

Fig. 66.



dieselben abwechselnd bald nach der einen, bald nach der anderen Richtung, wie dies bei allen Regenerativöfen der Fall ist. Die Wärmespeicher *G* und *L* befinden sich auf jeder Seite des Ofens. Wenn eine hinreichende Wärmemenge in den Kammern aufgespeichert ist, schliesst man sie einer-

seits gegen die Feuerung, andererseits gegen den Schornstein ab. Die zu erhitzende Masse wird alsdann durch die mit Deckeln versehenen oberen Oeffnungen *b* eingefüllt und später, ohne dass dieselbe mit den Verbrennungsgasen in Berührung gekommen ist, durch die unten angebrachten Thüren *c* wieder herausgeschafft. Soll die Masse der Einwirkung der Luft oder irgend eines anderen Gases ausgesetzt werden, so wird dieses in den Ofen durch den unteren Theil eines der Wärmespeicher *L* eingeführt und entweicht entweder allein, oder mit etwaigen gasförmigen Reaktionsprodukten gemischt durch das an der entgegengesetzten Seite befindliche Rohr *u*, nachdem es die 4 Arbeitskammern nach einander durchzogen hat. — Der Ofen wird auch zum Glühen vom Natriumbicarbonat, zur Herstellung von Kokes u. dgl. in Aussicht genommen (vgl. Nithack: Apparate).

A. R. Pechiney u. Comp. in Salindres und W. Weldon in Rede Hall, England (D. R. P. Nr. 31 671) haben ferner gefunden, dass man zur Herstellung von Chlor aus Magnesiumoxychlorid, welches sechs oder mehr Moleküle Wasser enthält, zuerst bei niedrigerer Temperatur erhitzen muss, um einen Theil des Wassers zu verflüchtigen, und erst dann bei Zutritt von Luft oder Sauerstoff auf hinreichend hohe Temperatur. Auf diese Weise sollen beinahe 60 Proc. des gesammten Chlores in freiem Zustande, der Rest als Salzsäure entwickelt werden. Wenn man letztere mit Magnesia neutralisirt, das entstehende Chlormagnesium durch Zusatz von Magnesia in Oxychlorid verwandelt und wie oben behandelt, so könnte schliesslich fast alles Chlor im freien Zustande erhalten werden. Wird dieses Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Salzsäure benutzt, so verwendet man die rückständige Magnesia theils zur Sättigung der nächst zu behandelnden Menge Salzsäure, theils zur Verwandlung des entstehenden Magnesiumchlorides in Oxychlorid. Wird die Magnesia auf den Ammoniaksodaprocess angewendet, so benutzt man die Magnesia theilweise zur Zersetzung der Salmiaklaugen, theils wieder zur Verwandlung des so entstehenden Chlormagnesiums in Oxychlorid. — Es ist vorzuziehen, aber nicht absolut nöthig, die ursprüngliche Chlormagnesiumlösung, ehe man sie durch Zusatz von Magnesia in Oxychlorid verwandelt, so weit zu concentriren, dass die Lösung bei weiterer Concentration anfangen würde, Salzsäure abzugeben; ferner ist es günstig, wenn der Zusatz der Magnesia bei Siedehitze erfolgt. Auch sollte die Chlormagnesiumlösung nicht viel fremde Salze enthalten; jedoch werden diese gewöhnlich schon vor dem oben erwähnten Concentrationsgrade auskrystallisiren gelassen und sollten dann vor Zusatz der Magnesia auf mechanischem Wege entfernt werden. — Die Menge der zu dem Chlormagnesium zuzufügenden Magnesia kann in weiten Grenzen wechseln: dieselbe sollte jedoch so gross sein, dass das entstehende Oxychlorid beim Erhitzen nicht merklich erweicht. Zuweilen genügt dafür $\frac{1}{2}$ Aeq.; aber am günstigsten scheinen gleiche Moleküle Magnesia und Chlormagnesium zu sein. Ein Ueberschuss von Magnesia hat weiter keine schädlichen Folgen, als dass man dann eine grössere Menge Substanz erhitzen muss.

Damit das Magnesiumoxychlorid in geeigneter Form erhalten wird, muss während des Eindampfens und Erhitzens der Masse auf 150 bis 200° beständig gerührt werden. Das Glühen der theilweise entwässerten Masse soll in dem oben beschriebenen Ofen vorgenommen werden.

W. Weldon¹⁾ macht weitere Mittheilungen über seinen in der Fabrik von Pechiney u. Comp. in Salindres in Ausarbeitung begriffenen Process zur Darstellung von Chlor aus Magnesiumchlorid. Wie bereits erwähnt, wird das Chlormagnesium durch Mischen mit Magnesia in Oxychlorid umgewandelt und aus letzterem durch Behandeln mit Luft bei bestimmter Temperatur das Chlor ausgetrieben. Um die Temperatur unverändert halten zu können, wird ein nach dem Principe des Backofens gebauter Zersetzungsapparat verwendet. Derselbe besteht aus mehreren senkrechten Kammern mit sehr dicken Scheidewänden; letztere werden beim Durchleiten von Feuerungsgasen auf die nöthige Temperatur gebracht: dann wird das Oxychlorid in die Kammern eingefüllt und an Stelle der Verbrennungsgase Luft durch dieselben geleitet, wobei eine Mischung von Chlor, Salzsäure, Stickstoff und überschüssiger Luft entweicht. Es ist möglich, allen Sauerstoff der Luft durch Chlor zu ersetzen. Nach Weldon's Ansicht soll es aber vortheilhafter sein, nur etwa die Hälfte in Chlor umzuwandeln. — Während man beim alten Weldon'schen Processe auf 100 Th. in der Salzsäure vorhandenem Chlor nur 30 Th. als Chlorgas erhielt und die anderen 70 Th. als Chlorcalcium verloren gingen, erhält man bei dem neuen Verfahren auf 100 Th. Chlor im Chlormagnesium 50 Th. als freies Chlor und 50 Th. als Salzsäure. Bei dem Trennen der Mischung von Salzsäure und Chlorgas wird das Gas genügend abgekühlt, um gleich zur Darstellung von Chlorkalk dienen zu können. Das Chlor, da es mit Stickstoff und Luft verdünnt ist, kann nicht in gewöhnlichen Chlorkalkkammern verwendet werden. Nach Weldon ist dies aber eher als Vortheil zu betrachten, da die gewöhnliche Methode zur Darstellung von Chlorkalk mangelhaft ist, viel Verluste mit sich bringt und schon lange durch eine mechanische Vorrichtung ersetzt sein sollte. Concentrirtes Chlorgas lässt sich aber in mechanischen Apparaten nicht verwenden, da die bei der Absorption entwickelte Wärme zu bedeutend ist. — In Salindres soll jetzt eine mechanische Chlorkalkkammer für verdünntes Chlorgas in Betrieb sein, welche nach Art eines Drehofens gebaut ist. Dieselbe soll fast allen Verlust an Chlor vermeiden und der Chlorkalk soll, weil er bei niederer Temperatur dargestellt ist, beständiger sein und sich besser halten als nach der gewöhnlichen Methode erhaltener Chlorkalk. Der Apparat soll auch mit Vortheil zur Absorption des bis jetzt beim Oeffnen der Chlorkalkkammern verloren gehenden Chlores Verwendung finden. — Dazu bemerkt der Ref. N.²⁾: Die Gewinnung von Chlor aus Chlormagnesium ist seit der Auffindung der Stassfurter Kalisalzlager eine Frage von der grössten Wichtigkeit und

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 171.

2) Dingl. polyt. Journ. 256 S. 368.

der Erfolg des oben beschriebenen Processes würde jedenfalls eine Umwälzung dieser chemischen Industrie zur Folge haben. Bis jetzt war es aber immer ein bedeutender Nachtheil, wenn ein Verfahren verdünntes Chlorgas lieferte. Dies zeigte sich besonders bei Deacon's Chlorprocess. Trotz jahrelangen unermüdlichen Versuchen konnten zuletzt nur die sehr kostspieligen, aus Schiefertafeln gebauten Etagekammern zur Darstellung von Chlorkalk aus verdünntem Chlor verwendet werden. Die Angabe Weldon's, dass das verdünnte Chlor kein Nachtheil sei, muss daher jedenfalls durch die Praxis noch weitere Bestätigung finden und vor der Hand nur mit Vorsicht aufgenommen werden (vgl. S. 238).

Nach T. Macfarlane (Engl. P. 1884 Nr. 9234) wird zur Herstellung von Chlor Braunstein mit Salzsäure gelöst. Um auch das Chlor der Manganchlorürlösung zu gewinnen, wird diese zur Trockne verdampft mit gepulvertem Eisenoxyd gemischt, in einem Muffelofen auf 400° erhitzt und ein trockner Luftstrom hindurch geleitet, welcher alles Chlor austreibt. Der Rückstand gibt mit Salzsäure wieder Chlor, während das Eisenoxyd nicht angegriffen wird.

J. Taylor (Engl. P. 1884 Nr. 13 025) will zur Herstellung von Chlor Salzsäure und Salpetersäure in einem mit Bimsstein gefüllten Thurme zusammenbringen. Das Gasgemisch wird durch Schwefelsäure geleitet, welche das Chlor hindurchlässt, die Stickstoffsauerstoffverbindungen aber zurückhält, welche in entsprechender Weise wieder in Salpetersäure übergeführt werden. (Das Verfahren ist doch wohl zu theuer.)

L. Storch¹⁾ erhielt eine Flasche mit der Aufschrift: „Chlorozone seule eau de javelle concentrée, garantie pure, exempte de chaux et de fer. Fabrique à Paris“, welche mit einer gelblich gefärbten, öligen Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction und eigenthümlichem Geruche gefüllt war. Das specifische Gewicht betrug 1,250 bei 15°. 100 Kubikcentim. derselben enthielten:

NaCl	13,2148 Grm.
NaClO	10,8739
NaClO ₃	0,7350
NaOH	8,0894
Na ₂ SO ₄	1,2392

Das sogen. Chlorozon unterscheidet sich von der Javelle'schen Lauge somit nur durch den Gehalt an freiem Alkali. Bleichversuche zeigten, dass die bleichende Wirkung eine weniger kräftige ist als die der gewöhnlichen Chlorsoda (durch Zersetzung von Chlorkalk mit Soda gewonnen), die gleiche Menge wirksamen Chlores vorausgesetzt, das Bleichen mit Hilfe dieses Mittels längere Zeit erfordert, woraus das Geschontwerden der Faser erklärlich wird. Diese Beobachtungen stehen im Einklange mit der Analyse, indem es bei der gebräuchlichen Art der Bleichung der Kohlensäure überlassen wird, die Unterchlorigsäure frei zu machen, und diese bei Anwendung von Chlorozon anfangs von dem

1) Berichte der österr. chem. Gesellschaft 1885 S. 102.

freien Alkali in Anspruch genommen wird, somit erst nach Absättigung des letzteren zur vollen Wirkung gelangt. Thatsächlich konnten dieselben Wirkungen wie mit Chlorozon auch mit der Chlorsoda erzielt werden, sofern dieser ein entsprechender Zusatz an freiem Alkali ertheilt wurde. Das Alkali ist es auch, was das Chlorozon zum Bleichen von Wäschestücken geeignet erscheinen lässt, da durch dasselbe dem Stoffe die letzten Reste von Fett und Seife entzogen werden, während sich gleichzeitig das Bleichen vollzieht.

G. Lunge und L. Landolt¹⁾ haben eine Anzahl Bleichflüssigkeiten untersucht. Das Chlorozon von Dienheim-Brochocki in Boulogne (Engl. P. 1876 Nr. 4483), welches neuerdings von E. Mills²⁾ lobend besprochen wurde, wird in der Weise hergestellt, dass Chlorkalk mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das frei gewordene Chlor durch einen Luftstrom in Natronlauge geführt wird. Versuche zeigten, dass dieser Luftstrom keinerlei Wirkungen ausübt, dass die Reaction vielmehr nach folgenden Gleichungen vor sich geht: $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaOCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + 2\text{HOCl}$. Mit oder ohne Luftstrom hergestellte Flüssigkeiten enthielten folgende Chlormengen:

	Mit Luft	Ohne Luft
	Proc.	Proc.
Als chlorsaures Salz	0,012	0,008
Als dem entspr. 5 Mol. Chlorid . .	0,059	0,030
Als das nach obiger Gleichung aus NaOCl + NaCl entstandene Chlorid	0,500	0,491
Als freie unterchlorige Säure, HOCl .	0,500	0,491
Als überschüssiges NaCl	0,005	0,008
Als freies Chlor	0,026	0,022
	<hr/> 1,102	<hr/> 1,058

Hiernach ist das Chlorozon lediglich eine Auflösung von freier Unterchlorigsäure in einer Kochsalzlösung, mit unbedeutenden Mengen von freiem Chlor und chlorsaurem Natrium (vgl. S. 259). Somit ist es begreiflich, dass dieses Chlorozon als Bleichmittel sich ganz verschieden von einer Javel'schen Lauge verhalten muss, welche man durch Fällung von Chlorkalklösung mit Soda darstellt, die also nur NaOCl und NaCl, aber keine freie Unterchlorigsäure enthält. Dagegen ist es mehr als unwahrscheinlich, dass die gleichzeitige Anwendung eines Luftstromes und die kostspielige Art der Bereitung des Chlorozons, wobei aus Chlorkalk freies Chlor dargestellt und in Natronlauge geleitet wird, irgend einen Nutzen habe; jede andere Lösung von freier Unterchlorigsäure wird dieselben bleichenden Eigenschaften zeigen. — Die durch Behandeln von Magnesiumhydrat mit Chlor erhaltene Masse enthält nur unbedeutende Mengen von bleichendem Chlor (0,147 Proc.) und von als Chlorat vorhandenem Chlor (0,099 Proc.), dagegen 4,305 Proc.

1) Chem. Industrie 1885 S. 337.

2) Dyer 1883 S. 61.

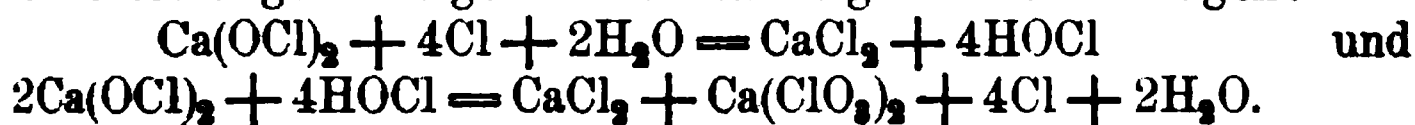
Chloridchlor, von welchem $5 \times 0,099 = 0,495$ Proc. zusammen mit dem Chlorate entstanden sein müssen und 0,147 auf das bleichende Chlor kommen, so dass 3,663 Proc. übrig bleiben, welche nothwendigerweise durch Spaltung von Magnesiumhypochlorit unmittelbar nach dessen Bildung entstanden sein müssen (sogen. Zersetzungschlorid). Magnesiumhydrat liefert also nicht, wie Calciumhydrat, trockene Bleichmagnesia. — Bei der Behandlung von Magnesiamilch mit Chlor wird selbst bei 90° schon mehr als die Hälfte des letzteren zur Chlorsäurebildung verwendet, nach der Gleichung: $6\text{MgO} + 12\text{Cl} = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 5\text{MgCl}_2$. Der Rest geht in Bleichmagnesia über, in Lösung also $\text{Mg}(\text{OCl})_2 + \text{MgCl}_2$. Nur eine sehr geringe Menge der letzteren zersetzt sich in frei werdendem Sauerstoff mit MgCl_2 . Bei 15° entsteht nur wenig mehr Chlorat. In beiden Lösungen geht das Hypochlorit leicht in Chlorat über, nicht nur durch Erwärmen auf 50° sondern auch durch blosses längeres Hindurchleiten eines Luftstromes von Zimmertemperatur, welcher wohl nur als Rührmittel diene. Wenn man das Chlor gleich bei 70° einleitet, so entsteht von vorn herein fast nur Chlorat. (Vgl. S. 260.)

Beim Fällen einer Chlorkalklösung mit Magnesiumsulfat findet dagegen keinerlei Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat statt, und war auch nur eine ganz unbedeutende Menge des ersteren unter Sauerstoffverlust zu Chlorid zersetzt worden. Auch war in der Lösung noch etwas mehr Magnesium vorhanden als nöthig war um alles vorhandene Chlor zu binden; es war also keine Spaltung von $\text{Mg}(\text{OCl})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HOCl}$ eingetreten. — Zinkoxyd gibt keine feste Bleichverbindung; das beim Behandeln von im Wasser vertheiltem Zinkoxyd mit Chlor gebildete Hypochlorit widersteht der Verwandlung in Chlorat etwas besser, als dasjenige des Magnesiums. Bei der Umsetzung von Chlorkalk mit Zinkvitriol scheint etwas Chlorat zu entstehen; ein Theil des Zinkhypochlorites zersetzt sich sofort in $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und HClO ein anderer in ZnCl_2 und freien Sauerstoff. — Bei der Einwirkung von Aluminiumsulfat auf Chlorkalk zersetzt sich ein Theil des Aluminiumhypochlorites sofort unter Freiwerden von HClO .

Alle Bleichlösungen soll man bei der Aufbewahrung unbedingt vor Licht schützen; Luftabschluss ist bei Chlorkalklösung weniger wichtig. — Versuche über das Verhalten der Chlorkalklösung beim Erhitzen für sich ergaben, dass nach 3stündigem allmählichem Erwärmen bis 60° noch keine nennenswerthe Chloratbildung eintritt; deutlich wird diese erst nach einer anderen Stunde bei 70°, stärker erst nach wieder 2 Stunden bei 90°; aber selbst nach weiterem 2stündigem Kochen (im Ganzen 7stündigem Erhitzen) ist nicht viel über $\frac{1}{4}$ des ursprünglich vorhandenen Chlores zur Chloratbildung verwendet worden. Sowie die Chloratbildung eintritt, zeigt sich auch schon Sauerstoffverlust und am Ende überwiegt diese Reaction sogar die Umwandlung in Chlorat. Demnach ist die Umwandlung von Chlorkalk in Chlorat durch blosses Erhitzen der Lösung eine sehr ungünstig verlaufende Reaction, auf welche in der Technik durchaus nicht das Hauptgewicht gelegt werden sollte.

Beim Erhitzen einer mit Chlor gesättigten Chlorkalklösung werden schon bei 15° beim Einleiten von Chlor etwa 70 Proc. des Chlorkalkes in Chlorat übergeführt. Zweistündiges allmähliches Erwärmen bis auf 40° steigert dies nur unbedeutend, darüber geht dann die weitere Chloratbildung etwas schneller, aber ganz gleichmässig vor sich und ist nach 7½ Stunden beim Siedepunkt vollständig. Die Gegenwart von überschüssigem Chlor verhindert somit die Reaction $\text{CaOCl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{O}$. Fortdauerndes Einleiten von Chlor ist zwecklos. —

Die Zersetzungen erfolgen somit nach folgenden Gleichungen:



Hier dient also das freie Chlor nur als Ueberträger des Sauerstoffes von 2 Mol. Calciumhypochlorit auf ein drittes, wobei die beiden ersteren zu Chlorid reducirt werden, das dritte zu Chlorat oxydirt wird, das zuerst eintretende Chlor aber am Ende wieder vollständig austritt. — Um die möglichst günstige Umwandlung des Chlorkalkes in Chlorat herbeizuführen, genügt weder Temperaturerhöhung, noch Ueberschuss an Chlor für sich allein; vielmehr müssen beide zusammenkommen. Ein grosser Ueberschuss an Chlor ist keinesfalls von Nöthen, wenn nicht schädlich. Im Grossen braucht man keine künstliche Temperaturerhöhung, sondern es genügt dann die durch die Reaction selbst entstehende Wärme zur Vollendung der Reaction. Sehr schädlich ist es, eine Temperaturerhöhung ohne Anwesenheit von überschüssigem Chlor herbeizuführen, weil dann sehr viel Sauerstoff entweicht und Chlorid gebildet wird, was durch den Ueberschuss von Chlor verhindert zu werden scheint. — Bleichversuche ergaben die grosse Wirksamkeit eines Zusatzes von Essigsäure (s. Bleicherei).

Th. v. Brochowski in Paris (D. R. P. Nr. 34 016) behauptet, die Sättigung der alkalischen Lösungen mit Chlorgas, welches mit Hilfe von Wärme durch Zersetzung der Salzsäure durch Mangansuperoxyd oder des Chlornatriums durch Schwefelsäure und Mangansuperoxyd erzeugt wird, zeige den Uebelstand, dass das erhaltene Produkt zu geringe wirksame bleichende Bestandtheile in Bezug auf die Menge der Base und des wirklichen Chlors, welche es enthält, besitze und dass diese Herstellungsmethode im Grossen viel zu viel Zeit und Vorsichtsmaassregeln erfordere. Er glaubt daher viel billiger und rascher zum Ziele zu kommen, wenn Chlorkalk mit verdünnter Säure zersetzt werde. Bei dieser Reaction, welche ohne Erwärmung bewerkstelligt werden muss, soll unterchlorige Säure in Gasform frei werden, welche jedoch durch eine secundäre Wirkung der zum Zersetzen dienenden Säure zum grössten Theile in Chlor und in Sauerstoff zerfalle. In diesem Zustande werden die Gase in eine Waschflasche geleitet, welche mit einer schwachen Lösung von schwefelsaurem Natrium oder Chlorcalcium gefüllt ist. Nach dem Waschen streichen die Gase durch eine Schicht von fein zerstoßenem Mangansuperoxyd, welche sie von fremden Säuren und von Wasserdampf befreit. Die auf diese Weise gereinigten Gase

gehen durch einen Apparat hindurch, in welchem sie der Wirkung der Elektrizität unterworfen werden. Unter dem Einflusse der Elektrizität ozonisirt sich der Sauerstoff angeblich sehr schnell und verbindet sich von neuem mit dem Chlor, welches ebenfalls elektrisirt wird. Die auf diese Weise erzeugten höheren Sauerstoffverbindungen des Chlores gelangen alsdann in ein Gefäß mit concentrirter alkalischer Lösung, um Salze von hoher Bleichkraft zu bilden. — Anstatt das gasartige Produkt zu elektrisiren, kann man dasselbe Ziel auch dadurch erreichen, dass man auf die alkalische Lösung zwei getrennte Gasströme gleichzeitig einwirken lässt, nämlich einen Strom von Chlorgas, welches nach dem vorliegenden Verfahren oder nach irgend einem anderen hergestellt ist, und einen Strom von ozonisirtem Sauerstoff, welcher zu diesem Zwecke ebenfalls nach irgend einem bekannten Verfahren gewonnen ist. (Diese Angaben bedürfen wohl der Bestätigung; anscheinend soll auf diese Weise das geheimnissvolle Chlorozon erzeugt werden.)

J. Wilson in Berwick (Engl. P. 1884 Nr. 5975) will zur Herstellung von Kaliumchlorat ein Gemenge von Magnesia und Chlorkaliumlösung durch eine Reihe von Gefäßen fließen lassen, in welchen dasselbe mit Chlor gesättigt wird. Aus der Lösung krystallisirt beim Verdampfen chloresaures Kalium heraus. Die Chlormagnesielauge wird eingedampft und geglüht, um Salzsäure und Magnesia zu liefern (vgl. J. 1884. 352).

Chlorkalk und Kaliumchlorat enthalten nach Garnier¹⁾ nicht selten Arsen, was namentlich bei Untersuchungen auf Arsenvergiftungen sehr zu berücksichtigen ist.

G. Buchner²⁾ bringt 1 Grm. des auf Salpeter zu prüfenden Kaliumchlorates in eine Reagenröhre, dazu eine Messerspitze voll Zinkstaub und eine solche voll Eisenfeile, fügt Kalilauge hinzu und bedeckt, nachdem man in den oberen Theil der Röhre etwas Baumwolle gebracht hat, die Mündung derselben mit befeuchtem Curcumapapier. Es findet eine lebhafte Gasentwicklung statt, und nach einigen Minuten ist das Reagenspapier, selbst bei Anwesenheit von nur 0,5 bis 1 Proc. Nitrat deutlich gebräunt.

Brom und Jod.

Zur Nachweisung von Chlor, Brom und Jod erhitzt man nach E. Hart³⁾ die gelöste Probe mit etwas Ferrisulfat und fängt die übergehenden Joddämpfe in Stärkekleister auf. Ist das Jod übergetrieben, so kocht man mit übermangansaurem Kalium und fängt das überdestillirende Brom in Chloroform auf. Chlor bleibt im Rückstande.

E. Berglund⁴⁾ will Chlor und Brom dadurch quantitativ

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. 2 S. 9.

2) Chem. Zeit. 1885.

3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. *182.

4) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 184.

scheiden, dass er die Lösung mit einem Gemische von saurem Kaliumsulfat und Kaliumpermanganat versetzt und einen kräftigen Luftstrom hindurchtreibt, wodurch sämtliches Brom ausgetrieben wird, während Chloride nicht zersetzt werden.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Jodkaliums wird nach E. Fallières¹⁾ 0,1 Grm. der Probe mit einer 25procentigen Eisenchloridlösung gekocht und das überdestillirende Jod in einer Vorlage aufgefangen, welche 5 Grm. Chloroform und 51 Kubikcentim. einer 0,3procentigen Natriumhyposulfitlösung enthält, d. h. soviel, als nach einem Vorversuche erforderlich ist, das nach der Gleichung: $2KJ + Fe_2Cl_6 = 2FeCl_2 + 2KCl + J_2$ aus 0,1 Grm. reinem Jodkalium frei werdende Jod zu binden. Nach beendeter Destillation wird das überschüssige Hyposulfit mit einer Jodlösung zurücktitrirt, welche in 1 Liter 7,64 Grm. Jod auf 10 Grm. Jodkalium enthält, so dass 1 Kubikcentim. 10 Milligrm. reinem Jodkalium nach obigem Verfahren entspricht. — Das Verfahren soll auch zur maassanalytischen Bestimmung von Eisen verwendbar sein.

K. Zulkowsky²⁾ bespricht ausführlich die Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen.

E. Berglund³⁾ hat in mehreren Proben Meerwasser den Gehalt an Chlor und Brom bestimmt:

		Brom auf 100 Grm. Chlor Milligrm.	Chlorgehalt in 1 Liter Wasser Grm.
Nordsee:	N. Br. 55° O. L. 1° 15' .	330	18,97
	N. Br. 54° 24' O. L. 4° 10' .	344	19,15
	Dasselbst aus 53 Meter Tiefe	344	19,18
Atlantischer Ocean:	N. Br. 43° 4' W. L. 9° 43' .	337	19,96
	N. Br. 46° 10' W. L. 35° 35' .	341	19,75
	N. Br. 34° 52' W. L. 59° 57' .	340	20,21
Golf von Mexico:	N. Br. 26° 4' W. L. 88° 51' .	341	19,96
Mittelmeer:	N. Br. 39° 35' O. L. 14° 8' .	343	20,67
Adriatisches Meer:	N. Br. 43° 58' O. L. 13° 39' .	341	21,17
Kattegat: bei Nidingen		337	12,74
Ostsee: 25 Kilom. östlich von Moen		316	5,38
Mundung von Gotaelf bei Gothenburg aus 8 Meter Tiefe		344	14,87

Aus den obigen Zahlen geht hervor, dass die älteren Bestimmungen im Allgemeinen viel zu hoch ausgefallen sind und der verhältnissmässige Bromgehalt des Meerwassers, wie es zu erwarten war, überall ungefähr derselbe ist.

E. H. Cook⁴⁾ will zur Bestimmung von Jod das Gemenge der Halogensalze mit Wasserstoffsuperoxyd und Essigsäure versetzen, wodurch nur Jod frei wird, während die Chloride und Bromide unverändert bleiben.

1) Journ. de Pharm. 11 S. 657.

2) Monatsh. f. Chemie 1884 S. 537; 1885 S. 447.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2888.

4) Chemic. News 51 S. 101.

Kratschmer¹⁾ empfiehlt die Verwendung von bromsaurem Natrium in der Maassanalyse statt Jodlösung.

G. Holle in München (D. R. P. Nr. 33 268) beschreibt einen kleinen Apparat zur Verwendung von flüssigem Brom zur Desinfection (vgl. J. 1884. 353).

Salpetersäure.

Im Gebiete des Khanats von Chiwa (Turkestan) auf dem linken Ufer des Amu-Darjas, südwestlich vom Fort Nukus ist eine Fläche von 4 Quadratkilom. mit einer Schicht Salpetererde bedeckt, welche nach N. Ljubawin²⁾ folgende Zusammensetzung hat:

In Wasser lösliche Bestandtheile	27,89 Proc.
In Salzsäure „ „ „ „ „	17,14
Kohlensäure	5,73
Unlösliche Bestandtheile	48,42
	<hr/> 99,18

Der in Wasser lösliche Theil enthielt:

Salpetersaures Kalium	5,52 Proc.
Salpetersaures Natrium	4,05
Salpetersaures Magnesium	1,04
Chlornatrium	12,90
Schwefelsaures Calcium	3,25
Schwefelsaures Magnesium	0,66
Gesamtmenge der Nitrate	10,61

Die südamerikanischen Salpeterlager sind nach A. Müntz³⁾ dadurch entstanden, dass grosse Mengen organischer Stoffe unter dem Einflusse des Nitrificationsfermentes oxydirt sind und das Calciumnitrat dann sich mit Seesalz umgesetzt hat.

Nach neueren Versuchen von R. Haass⁴⁾ kann selbst schwache Salpetersäure von 29° B. beim Zusammentreffen mit trockenem Verpackungsmaterial noch Veranlassung zu Entzündungen geben. Zur Ausführung der Versuche wurden Kisten oder Körbe von 10 bis 20 Liter Rauminhalt mit lufttrockenem Heu oder Stroh gefüllt, dieses mit Salpetersäure getränkt und mit einem Holzdeckel bedeckt. Die Versuche fanden im Freien bei ziemlich warmem Wetter statt. Unter diesen Umständen traten nun nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach Stärke der angewendeten Säure, nach einander folgende Erscheinungen ein: Hervordringen rother Dämpfe und bald darauf fühlbare Erwärmung der Behälter, dann Auftreten weisslicher Dämpfe (Wasser) und zuletzt, unter gesteigerter Erhitzung und hörbarem Knistern, deutliche Rauchentwicklung. Es zeigten sich dann, nach Abnahme des Deckels, im Inneren des

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 547.

2) Berichte der russisch-chem. Gesellschaft 1884 S. 617.

3) Compt. rend. 101 S. 1267.

4) Chem. Industrie 1885 S. 173.

Behälters gewöhnlich schon verkohlte und glühende Theile. Wurde jetzt noch genügend Luft zugeführt — wozu bei den Kisten schon ein Aufrichten auf die hohe Kante, bei den Körben ein gelindes Zufachen von Wind mit einem Brettchen ausreichte —, so steigerte sich der Verbrennungsprocess rasch bis zum Erglühen des ganzen Inhaltes, darauffolgendem Hervorbrechen von Flammen und schliesslichem Verbrennen des Behälters. Die Versuche ergaben, dass es bei Anwendung von trockenem Stroh noch mit Säure von 32° B. (= 1,279 sp. G.) und bei Anwendung von trockenem Heu noch mit Säure von 29° B. (= 1,246 sp. G.) gelang, eine bis zur Entflammung kommende Selbstentzündung zu bewirken, während es mit Säuren von 31 bezieh. 28° B. nur noch zu starker Erhitzung, aber nicht mehr bis zur Feuererscheinung kam. Man wird hiernach alle zur Versendung kommende Salpetersäure als feuergefährlich bezeichnen müssen (vgl. J. 1881. 303).

Nach H. Hager¹⁾ ist Diphenylamin das schärfste Reagens auf Stickstoffsäuren; Derselbe löst 1 Grm. Diphenylamin in 30 Kubikcentim. wasserfreiem Alkohol und setzt 180 Kubikcentim. reine Schwefelsäure zu. Man giesst nun in ein Reagensglas 3 bis 4 Kubikcentim. der zu prüfenden Flüssigkeit und lässt von der Diphenylaminsulfatlösung 1 bis 1,5 Kubikcentim. in der Weise einfließen, dass diese Lösung an der Innenwand sanft niedergleitet und sich am Grunde der zu prüfenden Flüssigkeit ansammelt. Sind Spuren der Stickstoffsäuren, Nitrate oder Nitrite gegenwärtig, so färbt sich hierbei gewöhnlich die ganze Diphenylaminsulfatlösungsschicht blau. Noch geringere Spuren der Stickstoffsäuren erkennt man durch Mischen der Flüssigkeiten und Einfließenlassen von 1 Kubikcentim. Schwefelsäure; die Berührungsschicht färbt sich jetzt blau. — Freies Chlor gibt dieselbe Reaction, nicht aber die folgende mit Phenol, welche darin besteht, dass man die zu untersuchende Flüssigkeit mit Salzsäure stark sauer macht, etwa mit $\frac{1}{3}$ Vol. der 25procentigen Salzsäure versetzt, nun einige Phenol- oder Carbonsäurekrystalle dazu gibt und bis auf 80 bis 90° erhitzt. Bei Gegenwart jener Stickstoffsäuren tritt rothe oder dunkle Färbung ein. Dieses Reactionsverfahren wird bedeutend verschärft, wenn man reine Schwefelsäure zufließen lässt.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Salpetersäure in Wasser, Boden und Luft versetzt A. Grandval²⁾ die Probe mit einer Lösung von 3 Th. Phenol in 37 Th. Schwefelsäure, dann mit Ammoniak und vergleicht die Färbung der entstandenen Ammoniumpicratlösung mit der in gleicher Weise in einer Kaliumnitratlösung erzeugten.

Mischt man nach A. Rosa³⁾ die auf Salpetersäure zu prüfende Flüssigkeit z. B. Wasser, mit gleichen Raumtheilen Schwefelsäure und schichtet in bekannter Weise eine Lösung von Ammoniumferrosulfat

1) Pharm. Centralh. 1885 S. 277.

2) Compt. rend. 101 S. 62.

3) Gazz. Chim. 15 S. 295.

darüber, so soll man aus der Färbung den Gehalt an Salpetersäure schätzen können.

Nach Curtmann¹⁾ kann man noch 0,1 Milligrm. Salpetersäure in 1 Liter Wasser nachweisen, wenn man die Probe mit wenig Pyrogallussäure versetzt und vorsichtig 10 bis 12 Tropfen Schwefelsäure einfließen lässt, so dass zwei Schichten entstehen, deren Berührungsgrenze braun wird (vgl. J. 1884. 361).

Nach R. Warrington²⁾ ist für Salpetrigsäure die Naphtylaminreaction am empfindlichsten. Zur Prüfung auf Salpetersäure ist zunächst die Salpetrigsäure zu zerstören. Geschieht dieses aber mit Harnstoff, so bildet sich aus den Nitriten an der Luft etwas Salpetersäure.

Nach P. Muir gelingt die Zerstörung der Salpetrigsäure durch Ueberführung in das Ammoniumsalz und Eindampfen zur Trockne. Letzteres kann aber nicht geschehen, ohne dass die Masse durch Dissociation sauer wird, daher erzeugt sich auch in diesem Falle Salpetersäure. Ein drittes ebenfalls von Piccini empfohlenes Verfahren gründet sich auf die Thatsache, dass durch vollkommen neutrale Eisenchloridlösung nur die Nitrite zersetzt werden, während die Nitrate unverändert bleiben. Dieses kann aber nur bei grossen Mengen der Säuren geschehen, da der Nachweis der Salpetersäure in der eisenhaltigen Lösung Schwierigkeiten bereitet.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Salpetersäure versetzt A. Longi³⁾ die Probe mit 3 Th. Schwefelsäure, setzt nach dem Erkalten einen Tropfen schwefelsaure Diphenylaminlösung hinzu und lässt so lange eine schwefelsaure Zinnlösung zufließen, bis die blaue Färbung verschwunden ist:



Nach Versuchen von C. W. Moulton⁴⁾ ist dieses Verfahren sehr unzuverlässig.

Aus Versuchen von E. Natanson⁵⁾ ergibt sich, dass die Dichteänderungen, welche im Untersalpetersäuredampfe bei Druckwechsel eintreten, in einer chemischen Dissociation von N_2O_4 -Molekülen in NO_2 -Moleküle ihren Grund haben und dass sie nicht, wie es Sainte-Claire-Deville für wahrscheinlich wiederholt erklärte und Berthelot u. A. es noch heute behaupten, aus der Abweichung dieses Dampfes vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze zu erklären sind (vgl. S. 212).

Nach Versuchen von Cazeu⁶⁾ sind die bei der Herstellung von Stickoxydul zuweilen vorkommenden Explosionen durch

1) Amer. Pharm. Rundschau 1885 S. 154.

2) Chemic. News 51 S. 39.

3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 23.

4) Chemic. News 51 S. 207.

5) Annal. d. Phys. 24 S. *454.

6) Journ. de Pharm. et de Chim. 11 S. 67.

Ueberhitzung einzelner Stellen des Salzes veranlasst. An den Stellen findet nämlich eine sehr rasche Zersetzung statt, wobei so viel Wärme frei wird, dass fast augenblicklich die Gesamtmenge des Salzes zersetzt wird. Man muss daher das vorher getrocknete Ammoniumnitrat sehr vorsichtig erhitzen. Der eigenthümlich stechende Geruch, welchen das frisch bereitete Gas zuweilen zeigt, der sich aber im Gasometer bald verliert, ist einem Gehalte des Gases an Ammoniumhyponitrit zuzuschreiben. Das verflüssigte Stickstoffoxydul, welches in schmiedeisernen, etwa 8 Kilogramm haltenden Flaschen in den Handel kommt, ist meist rein.

H. Kämmerer¹⁾ beschreibt die Herstellung von Stickoxyd für Laboratoriumszwecke.

Phosphorsäure und Phosphate.

Zur Herstellung von Phosphorsäure oxydirt A. Sommer²⁾ den Phosphor an feuchter Luft bei niedriger Temperatur, erhitzt zur Abscheidung des Arsens auf 190°, filtrirt und oxydirt dann die noch vorhandene Phosphorsäure durch Zusatz von Brom, bis dasselbe nicht mehr entfärbt wird. Die gebildete Bromwasserstoffsäure wird abdestillirt.

Nach G. A. Ziegeler³⁾ braucht man bei der Herstellung von Phosphorsäure aus Phosphor nur die theoretisch erforderliche Menge Salpetersäure zu verwenden, wenn man etwas Jod zusetzt. Als z. B. 20 Grm. Phosphor in einem sehr geräumigen Kolben mit 135 Grm. Salpetersäure von 1,335 sp. G. übergossen wurden, trat bei einer Lufttemperatur von 5° bei Zusatz von 0,2 Grm. Jod nach einer halben Stunde starkes Schäumen ein. Ein Ueberschäumen konnte nur durch Einstellen in kaltes Wasser verhindert werden. Der Phosphor war nach Verlauf einer Stunde gelöst. Bei Zusatz von 0,1 Grm. Jod stieg die Temperatur im Verlaufe einer Stunde auf 50 bis 60° und sank dann wieder auf Lufttemperatur. Die völlige Lösung des Phosphors geschah erst am dritten Tage. Die erhaltenen Lösungen wurden vereinigt, die geringe Menge vorhandener Salpetersäure abgedampft, mit Wasser verdünnt, erwärmt, Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Phosphorsäure auf die gewöhnliche Weise fertig gestellt. Jod konnte weder als Wasserstoff-, noch als Sauerstoffverbindung in dem auf 500 Kubikcentim. eingedampften Filtrate nachgewiesen werden. — Diese Darstellung der Phosphorsäure dürfte sich auch für Fabrikation im Grossen eignen. Der Zusatz von Jod hat sich nach Concentration der Säure, wie nach der herrschenden Lufttemperatur zu richten und dürfte zwischen 0,3 bis 0,6 Grm. auf 100 Grm. Phosphor betragen.

Gruner⁴⁾ beschreibt die Phosphoritlagerstätten von

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 3064.

2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 574.

3) Pharm. Centralh. 1885 S. 421.

4) Landwirth 1885 S. 328.

Estremadura. Die Phosphorite enthalten bis 90 Proc. phosphorsaures Calcium. Als Leitpflanze dient *Convolvulus althoeides*.

Grossouvre¹⁾ bespricht die Vorkommen von phosphorsaurem Calcium im mittleren Frankreich, — Ph. Thomas²⁾ die geologischen Verhältnisse der Phosphatvorkommen in Tunis; die dortigen Coprolithen enthalten 70,8 Proc. Tricalciumphosphat.

P. Dietrich in Berlin (D. R. P. Nr. 32 096) will Rohphosphate, welche kohlensauen oder kaustischen Kalk enthalten, mit Schwefligsäure behandeln, um den Kalk in Gyps überzuführen, so dass beim nachfolgenden Einwirken mit verdünnten Säuren nur Phosphat gelöst wird. Von den zerkleinerten Rohphosphaten wird bei 400 bis 500° die Schwefligsäure sehr lebhaft verschluckt, indem sich schwefligsaurer Kalk bezieh. Schwefelcalcium und Gyps bildet. Man kann nun die vollständige Ueberführung in Gyps entweder so bewirken, dass man die Schwefligsäure gleich mit einer genügenden Luftmenge eintreten, oder dass man eine Oxydation durch letztere der Behandlung mit Schwefligsäure folgen lässt. Lässt man mit einem Gemische von Luft und Schwefligsäure gleichzeitig überhitzten Wasserdampf auf die Rohphosphate einwirken, so geht die Gypsbildung schon bei niedrigerer Temperatur vor sich.

Nach A. Adair und W. Thomlinson in Seaton Carew, England (D. R. P. Nr. 28 739) werden Phosphorsäurehaltige Schlacken und Mineralien zu einem feinen Pulver zerkleinert. Enthalten dieselben viel Kohlensäure, oder ist der Phosphor darin an Kalk gebunden, so werden dieselben vor dem Zerkleinern noch geröstet. Bestehen die zu behandelnden Materialien aus Puddel- oder ähnlichen Schlacken oder Eisenphosphorverbindungen enthaltenden Mineralien, so werden dieselben nach dem Pulverisiren mit einer starken Aetznatronlösung im Verhältnisse von 3 Aeq. Natron auf 1 Aeq. vorhandener Phosphorsäure gemischt und das Gemisch wird in eisernen Pfannen o. dgl. rasch erhitzt, bis der grösste Theil der Phosphorsäure an das Natron übergegangen ist. Hierauf wird das verdampfte Wasser durch Nachgiessen ersetzt und die Lösung vom Rückstande abgegossen oder filtrirt. Letzterer wird wiederholt durch Waschen mit Wasser von anhängendem Natron befreit und, wenn reich an Eisen, als Zuschlag bei der Eisenerzeugung verwendet. Das Filtrat und die Waschwasser werden zusammengegossen; bei stärkerem Gehalte derselben an Kieselsäure, Thonerde, Eisen oder Mangan fällt man zunächst diese Stoffe mittels eines durchgetriebenen Stromes Luft und Kohlensäure, trennt vom Niederschlage, fällt aus dem Filtrate die Phosphorsäure mit Kalkmilch aus und wäscht den Niederschlag wiederholt mit Wasser. Enthält das Filtrat viel Natriumcarbonat, so ist es vorthellhaft, den grössten Theil davon vor der Phosphorsäurefällung mittels Kalk durch Auskrystallisirenlassen zu entfernen. — Bestehen die zu behandelnden Materialien aus Schlacken vom basischen Entphosphorungsver-

1) Annal. des Mines 7 S. 361.

2) Compt. rend. 101 S. *1184.

fahren (vgl. S. 23) oder aus Phosphor haltigen Eisenerzen, in denen der Phosphor an Kalk gebunden ist, so verwendet man statt ätzender Alkalien deren Carbonate. Das Verfahren bleibt dasselbe; nur müssen mindestens 2 Aeq. des angewendeten neutralen Carbonates auf je 1 Aeq. vorhandener Phosphorsäure und mindestens 1 Aeq. des neutralen Carbonates auf 1 Aeq. frei in den behandelten Materialien vorhandener Basis kommen und ist es in den meisten Fällen unnöthig, die Reaction durch Wärme zu unterstützen. Das Gemisch von Natriumcarbonat- bezieh. Kaliumcarbonatlösung mit dem gepulverten Materiale bleibt eine Woche oder länger in eisernen Pfannen o. dgl. kalt liegen; doch ist eine leichte Anwärmung für die Reaction vortheilhaft. Nach genügender Einwirkungsdauer wird der durch Verdampfung entstandene Wasserverlust wieder ersetzt und die weitere Behandlung wie oben ausgeführt. — Bei der Anwendung von kaustischem oder kohlensaurem Ammoniak gibt man das fein gepulverte Material in geschlossene Kessel, mischt es darin mit starker Lauge von Aetzammoniak oder Ammoniumcarbonat und erwärmt dann so lange, bis der grösste Theil der Phosphorsäure an Ammoniak übergegangen ist. Bei Anwendung von Aetzammoniak kann man nur kurze Zeit, aber um so stärker erhitzen. Nach beendeter Reaction drückt man den Kesselinhalt unter Benutzung des Innendruckes durch Filterpressen. Zum Ausspülen der Kessel und Austreiben des in denselben noch enthaltenen Ammoniaks schickt man noch einen Dampfstrom hindurch, welchen man auch durch die Filterpresse gehen lässt. Aus dem Filtrate wird das freie Ammoniak bezieh. Ammoniumcarbonat durch Destillation abgetrieben und sodann das Ammoniumphosphat durch Auskrystallisirenlassen gewonnen, oder aber man destillirt das Filtrat mit so viel Kalk, als zur Entbindung des Ammoniaks und Bindung der Phosphorsäure nöthig ist. — Enthalten die Materialien neben viel Eisen auch einen beträchtlichen Gehalt an Kieselsäure, so mischt man denselben vor dem Zusammenbringen mit den alkalischen Laugen noch Aetzkalk bei und macht die dann beim Zusammenbringen mit den alkalischen Laugen entwickelte Wärme in den meisten Fällen die künstliche Erwärmung überflüssig. Sind die bei der Behandlung mit Alkalilaugen verbleibenden Rückstände reich an Eisen, so bildet man daraus unter Zuschlag von Kalk und Thon durch Formen und Backen Klumpen, welche man als Zuschlag bei der Eisenerzeugung verwendet (J. 1884. 48).

Nach Dreyfus¹⁾ hat das Phosphat von Vacluse folgende Zusammensetzung:

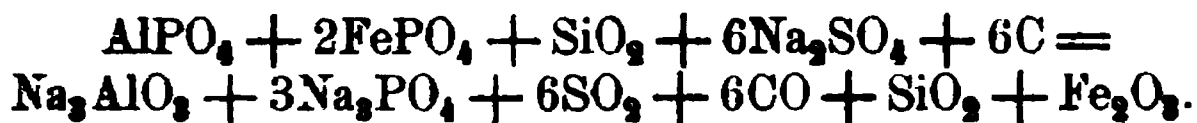
Feuchtigkeit	0,75
Unlösliches	47,00
Magnesiumcarbonat	1,82
Calciumcarbonat	0,68
Calciumphosphat	42,00
Calciumoxyd	4,15
Eisenoxyd und Thonerde . . .	3,60
	<hr/> 100,00

1) Annal. industr. 1884. 2 S. 506.

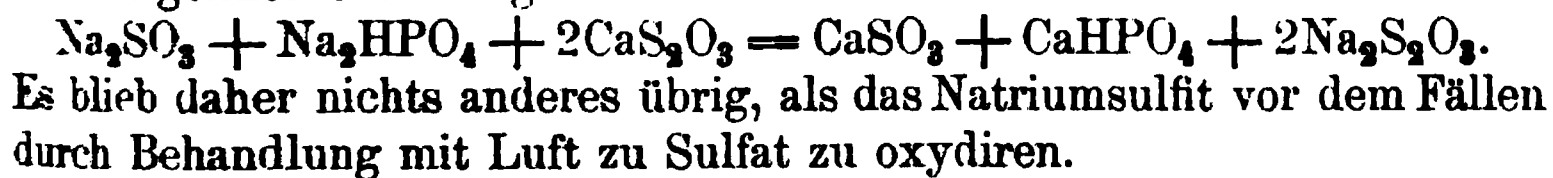
In einem 400 Liter fassenden, mit Bleiblech ausgekleideten Holzbottich, welcher so aufgestellt ist, dass sein Inhalt leicht in einen etwas niedriger stehenden Holzbottich entleert werden kann, geschieht die Zersetzung dieses Phosphates mittels Schwefelsäure, welche zuvor auf einen Gehalt von 14° B. gebracht worden ist. Von dem ersten Bottiche lässt man die breiige Flüssigkeit in den zweiten, ebenfalls mit Blei ausgefütterten Bottich fließen und wird hier die Masse mittels eines mit Blei überzogenen Rührwerkes durchgearbeitet. Eine Pumpe mit Kautschukventil hebt die Flüssigkeit aus dem zweiten Bottiche und führt sie Filterpressen zu, um die Phosphorsäure vom Gypse zu trennen. Die Concentration der Phosphorsäure erfolgt in einer Bleipfanne über freiem Feuer, jedoch so, dass die Flamme die Pfanne nicht selbst berühren kann, sondern über die Oberfläche der Flüssigkeit streicht. Die Pfanne ruht auf einem gut gearbeiteten Lager, welches mit einer dünnen Schicht Sand bedeckt ist und von einem durch zwei Reihen Pfeiler gestützten Gemäuer getragen wird. Die Wände des Kessels sind durch eine steinerne Einfassung geschützt, welche sich bis zu dem Feuerungskanale erhebt. Die Säure tritt mit einem Gehalte von 15° aus einem Rohre, welches durch das Gewölbe gelegt ist, ein und verlässt die Pfanne mit einem Gehalte von 45 bis 50° mittels eines S-förmigen Rohres. Der 5 bis 6 Meter lange und 1,5 Meter breite Flammofen vermag 8000 Kilogramm. Phosphorsäure in 24 Stunden zu concentriren. — Theurer ist die Concentration mittels Dampf. In einem mit Blei ausgefütterten Bottiche aus Holz von 0,5 Meter Tiefe in der Mitte und 0,3 Meter an den Seiten und einer Oberfläche von 3 Quadratm. ist ein Schlangenrohr angebracht, welches Dampf von 3 bis 4 Atm. durchströmt. Der innere Durchmesser des Schlangenrohres beträgt 3 Centim., die Dicke seiner Wandung 7 Millim. und seine Länge 40 Meter. Diese Vorrichtung vermag in 24 Stunden 2000 Kilogramm. Phosphorsäure von 50° zu liefern. — Die Pressrückstände bestehen grösstentheils aus Gyps, nebst der Gangart des Phosphates, unangegriffenem Eisenoxyd und Thonerde mit 40 Proc. Wasser. Getrocknet und gepulvert werden diese unter dem Namen *Phosphatgyps*, je nach ihrem Gehalte an Phosphorsäure, welche zwischen 2 bis 3 Proc. schwankt, zum Preise von 0,80 bis 1,60 M. für 100 Kilogramm. als Düngemittel verkauft. — Die Phosphorsäure, mit pulverisirten Phosphaten gemischt, kommt als *Superphosphat* in den Handel, welches 43 bis 44 Proc. lösliche Phosphorsäure enthält. Seltener dient die so gewonnene Phosphorsäure zur Darstellung von gefällttem Phosphat, welches meist durch Behandeln natürlicher Phosphate mit Salzsäure und Versetzen mit Kalkmilch bis zur vollständigen Fällung der Phosphorsäure gewonnen wird.

Redondophosphate, wesentlich Aluminium- und Eisenphosphate werden nach W. J. Williams¹⁾ mit Sulfat und Koks gemischt, geglüht und mit Wasser ausgelaugt:

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 148.



Zur Trennung von Phosphorsäure und Thonerde wollte Williams das vom Ofen entweichende Schwefligsäuregas auf die Lauge einwirken lassen. Da die auf diese Weise gefällte Thonerde aber immer bedeutende Mengen von Aluminiumphosphat enthielt, so musste das Natriumphosphat von dem Natriumaluminate getrennt werden. Durch zweimalige Krystallisation war es möglich, eine Aluminatlösung zu erhalten, welche nur 1,2 bis 1,5 Proc. der ursprünglich vorhandenen Phosphorsäure aufwies. Diese wurde in einem gewöhnlichen Waschthurme mit der vom Ofen entweichenden Schwefligsäure behandelt und aus dem erhaltenen Breie die Thonerde durch eine Filterpresse getrennt, gewaschen und nachher getrocknet. Es erwies sich als unmöglich, aus der Thonerde alle Alkalisalze durch Waschen zu entfernen. Das schwefligsaures Natrium enthaltende Filtrat wurde eingedampft und im Ofen an Stelle von Sulfat verwendet. — Da nur ein geringer Markt für Natriumphosphat vorhanden ist, so muss dasselbe in Calciumphosphat verwandelt werden. Versuche, das Natriumphosphat mit Kalk zu zersetzen, gaben im Laboratorium gute Erfolge; im Grossen aber zeigte sich der Process als unausführbar, da das Calciumphosphat immer bedeutende Mengen von Kalk (bis 26 Proc.) enthielt. Auch bei Anwendung von Calciumcarbonat oder von Gyps liess sich nie ein annähernd reines Produkt erzielen. — Durch Behandlung der Natriumphosphatlösung mit einer aus schwach oxydirtem Sodarückstande dargestellten Sulphydratlauge wurde neben dem Calciumphosphate freier Schwefel abgeschieden. Als jedoch an dessen Stelle mit Lauge von stark geblasenem Sodarückstande, welche fast nur Calciumthiosulfat enthält, gefällt wurde, war es leicht möglich, Tricalciumphosphat von 95 Proc. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ zu erhalten. — Um das Dicalciumphosphat darzustellen, wurde das Trinatriumphosphat durch Behandlung mit Schwefligsäure zuerst in Dinatriumphosphat umgewandelt. Als man die gemischte Lösung von Phosphat und Natriumsulfit mit Calciumthiosulfat behandelte, erhielt man nicht, wie erwartet, reines Dicalciumphosphat, sondern eine Mischung desselben mit Calciumsulfit. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:



Billiger als dieses Verfahren ist das Glühen der Phosphate mit Kochsalz und Wassergas. Eine Mischung von Phosphat, Koks und Salz wurde feucht zu Kuchen geformt, getrocknet und in einem cylindrischen Ofen unter Durchleiten von Wasserdampf zu starker Rothglut erhitzt. Auf diese Weise können 90 Proc. der Phosphorsäure im Phosphate als Natriumphosphat erhalten werden; letzteres wird bei Anwendung dieses Verfahrens einfach durch Zusatz von Chlorcalcium in Calciumphosphat verwandelt. Bei Darstellung von Dicalciumphosphat wird vor dem Fällen die nöthige Menge Salzsäure zugefügt.

M. Cahen in Brüssel (Engl. P. 1884 Nr. 11 336) will Rohphosphate glühen, den durch Austreibung der Kohlensäure gebildeten Aetzkalk durch Kochen mit Chlorcaliumlösung lösen. Reines Calciumphosphat soll zurückbleiben, die basische Lösung von Oxychlorid für viele Zwecke an Stelle von Soda verwendet werden.

H. Brunner in Appleton, Widnes (Engl. P. 1884 Nr. 12 718) will Phosphate, welche Blei, Kupfer, Mangan, Eisen und Thonerde enthalten, mit Salzsäure bez. Chlorcalium mischen, unter Luftzutritt glühen, dann mit verdünnter Salzsäure ausziehen. Kupfer wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, das gelöste Phosphat durch Kalk.

Beim Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure in kalihaltigen Superphosphaten ist nach Schucht und A. Emmerling¹⁾ Eisenoxyd unbetheiligt, vielmehr ist die Ursache in der Zusammensetzung und Natur der angewendeten Kalisalze zu suchen. Da die calcinirten Kalisalze so getrocknet werden, dass man sie in Flammöfen bis zum theilweisen Schmelzen erhitzt, so lag die Vermuthung nahe, dass sie durch diese Behandlung basisch werden. Diese Vermuthung hat sich vollständig bestätigt. Das 28- bis 30-proc. calcinirte Kalisalz zeigte eine Basicität, welche, durch Titriren ermittelt, einem Gehalte von 2,05 Proc. freier Magnesia entsprach. Da ein Molekül Monocalciumphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{H}_4\text{Ca}$ durch 1 Mol. MgO in Biphosphat umgewandelt wird, so würde theoretisch 1 Mol. P_2O_5 durch 1 Mol. MgO zum Zurückgehen gebracht werden können. Daraus berechnet sich, dass 1 Th. MgO 3,55 Th. lösliche Phosphorsäure unlöslich machen kann. — Man verwende daher statt der calcinirten Kalisalze völlig neutrale, möglichst vorsichtig getrocknete Kalisalze. Der Kainit, dessen zu geringer Procentgehalt an Kali allerdings seiner Anwendung zur Herstellung gemischter Dünger im Wege ist, machte nach 96-stündigem Digeriren mit Monocalciumphosphatlösung keine Spur Phosphorsäure unlöslich.

B. Niederstadt²⁾ untersuchte verschiedene Guanosorten. Saldanhabay-Guano hatte folgende Zusammensetzung:

0,40 Proc.	CaCO_3	
6,72	CaSO_4	
0,84	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Gesammtphosphorsäure
7,85	CaHPO_4	
12,14	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$	lösl. Phosphorsäure 4,10 Proc.
1,72	Fe_2O_3 Al_2O_3	
0,47	NaCl	
24,33	organische Stoffe mit 7,1 Proc. N.	
21,52	unlöslicher Rückstand	
24,01	Feuchtigkeit	
<hr/>		
100,00 Proc.		

Dieser Guano war unaufgeschlossen und würde mit zu den besten seiner Zusammensetzung nach zu rechnen sein. — Der Peru-Guano

1) Chem. Zeit. 1885 S. 283.

2) Repert. analyt. Chem. 1885 S. 293.

ist von dunkelbrauner Farbe und enthält sehr viele Knollen, welche theils krystallinisch sind und hauptsächlich die Ammoniakverbindungen, als harnsaure, phosphorsaure, salzsaure, oxalsaure, kohlensaure und zweibasisch phosphorsauren Kalk enthalten. Der Geruch rührt von den Ammoniakverbindungen her.

$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$	31,759 Proc.	P_2O_5	15,552 Proc.
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,568		
MgSO_4	0,838		
CaSO_4	10,113		
CaCO_3	1,612		
NaCl	7,238		
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0,598		
Unlösliches	3,840		
H_2O	16,175		
$\text{C}_5\text{H}_3(\text{NH}_4)\text{N}_4\text{O}_8$	3,122		
NH_4NO_3	1,499		
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	2,823		
Organ. Substanz	18,815	= 2,513 N = 3,052 NH_3	
		<hr/> 100,000 = 5,075 Gesamt-N = 6,163 NH_3		

Zur Bestimmung der Salpetersäure wurde nach Zerstörung der Harnsäure und des Ammoniaks durch mehrmaliges Eindampfen mit Kalihydrat der trockene Rückstand im Erlenmeyer'schen Kölbchen mit Zink-Eisenpulver noch behandelt und die Salpetersäure in Ammoniak übergeführt. Der gesammte Stickstoffgehalt wurde im eisernen Rohre nach der Ruffle'schen Methode bestimmt. — An der schmalen Küstenstrecke zwischen Chili und Peru, welche zu Bolivien gehört, liegt im Norden eines Meeresausläufers die Bay von Mexillones. Der Guano gleichen Namens kommt von dort in den Handel als feines, braunes Pulver. in rohem Zustande sind harte Klumpen darin von granitischem Gestein. Die Ladungen des letzten Jahres sind stets schwächer an Phosphorsäure geworden und reicher an fremdem Gestein. Der Stickstoffgehalt ist 0.3 bis 0,8 Proc. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$	68,363
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,943
CaSO_4	1,292
CaCO_3	0,772
NaCl	2,690
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	2,770
SiO_2	9,300
Organ. Substanz	9,770
H_2O	3,100
		<hr/> 100,000

Der Stickstoff war nicht als Salpetersäure, sondern als Ammoniak darin enthalten.

Die Avesinseln an der Küste von Venezuela im karaibischen Meerebusen besitzen ein mächtiges Guanolager. Der Avesguano ist von hellbrauner Farbe und enthält häufig grössere Knollen. Seine Zusammensetzung ist folgende:

$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$	42,409 Proc.
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	5,258
CaSO_4	9,958
CaCO_3	9,620
NaCl	5,623
KCl	0,352
Fe_2O_3 . Al_2O_3	0,860
Unlösliches.	0,090
Organ. Substanz	10,850
H_2O	15,980

Die organische Substanz enthielt 0,350 Stickstoff entsprechend 0,425 NH_3 , welcher als NH_3 , nicht als HNO_3 darin enthalten ist. — Weisse Knollen aus Avesguano enthielten: 80,81 Proc. $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 = 37,02$ Proc. P_2O_5 und viel CaCO_3 (vgl. J. 1883. 379).

Curaçaphosphat von der Insel Curaçao im karaibischen Meerbusen an der Küste Venezuelas, enthält sehr viel phosphorsauren Kalk, ist von weisser ins röthliche spielender Farbe.

$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$	77,365 = 36,02 P_2O_5
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,899
CaCO_3	18,618
CaSO_4	0,979
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	1,141
NaCl	0,167
Unlösliches.	0,105
H_2O	0,725
Spuren von Fluorcalcium.		

A. Petermann¹⁾ zeigt, dass die Vorschläge von Mohr zur Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure (vgl. J. 1884. 369) nicht praktisch brauchbar sind. Verfasser hält ferner nicht nur für Superphosphate, sondern auch für Präcipitate das alkalische Citrat für geeigneter als das neutrale. Beide lösen Kalkdiphosphat sowie Triphosphathydrat auf; letzteres greift aber auch das in schlecht bereiteten Präcipitaten enthaltene, wasserfreie Triphosphat an. Derartige Produkte geben, mit neutralem Citrat behandelt, einen höheren Gehalt an assimilirbarer Phosphorsäure, als wenn man dieselben mit alkalischem Citrat digerirt. Die Anwendung des ersteren Reagens ist nun insofern nicht einwurfsfrei, weil man die Wirkung dieser Form der Phosphorsäuredüngung nicht genügend kennt. Wenn nun auch Düngungsversuche es wahrscheinlich machen, dass das entwässerte Triphosphat, trotz seiner Unlöslichkeit im alkalischen Citrat in Folge seiner feinen Vertheilung ebenfalls für die Pflanzen günstig wirkt, so ist dies doch vorläufig noch nicht bewiesen.

Nach C. Glaser²⁾ wird Phosphorsäure in Gegenwart von Kalksalzen bei Anwendung von Ammoncitrat durch Magnesialösung unmittelbar gefällt, vorausgesetzt, dass genug Schwefelsäure vorhanden ist, um alle Kalksalze in Sulfate überzuführen und nicht mehr Ammoncitrat

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 175.

2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 179.

zur Anwendung kommt, als nöthig ist, um die Kalksalze in alkalischer Lösung zu halten. Zur Herstellung der Magnesialösung werden 140 Grm. Magnesiumsulfat, 150 Grm. Ammoniumsulfat und 30 Grm. Chlorammonium in 350 Kubikcentim. Ammoniak (16procentigem) und 1650 Kubikcentim. Wasser gelöst. Die Phosphorsäureflüssigkeit wird in ein Becherglas gebracht und mit Ammon versetzt, bis eben eine Trübung entsteht. Nun setzt man, am besten mittels eines Tropfröhrchens, vorsichtig so viel (50procentige) Citronensäure zu, als nöthig ist, um die Flüssigkeit wieder zu klären. Reagirt dieselbe alsdann alkalisch, so ist sie fertig zur Fällung. Sollte die Flüssigkeit aber noch sauer oder neutral sein, so setzt man abwechselnd etwas Ammon oder Citronensäure zu, bis der Punkt erreicht ist, d. h. bis nach Zusatz des letzten Tropfens Citronensäure die völlig klare Flüssigkeit noch deutlich alkalisch reagirt. Der Punkt ist bei einiger Uebung unter Zusatz von 3 höchstens 4 Kubikcentim. Citronensäure zu erreichen. Man kühlt nun ab und fügt alsdann tropfenweise unter stetigem Umrühren die Magnesialösung und alsdann Ammon in starkem Ueberschusse zu. Nach 6 bis 8, besser aber 12stündigem Stehen wird filtrirt, mit verdünntem Ammon (4procentigem) ausgewaschen, der Niederschlag alsdann auf dem Filter in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Phosphorsäure im Filtrate mit Ammon unter Zusatz von etwas Magnesialösung wieder ausgefällt. Sobald sich der schön krystallinische Niederschlag klar abgesetzt hat (gewöhnlich nach einer Stunde), wird über Asbest in einem Platintiegel mit siebartigem Boden mittels Luftpumpe filtrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. — In den Vereinigten Staaten wird die zurückgegangene Phosphorsäure durch $\frac{1}{2}$ stündige Behandlung bei 65° mit 100 Kubikcentim. Ammoniumcitratlösung von 1,09 Eigengewicht bestimmt. Nach Glaser's Vorschlag wird dagegen nach dem Ausziehen der löslichen Phosphorsäure das Filter sammt Rückstand in ein bedecktes Becherglas gebracht und alsdann mit 100 Kubikcentim. einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat 10 Minuten lang gekocht, filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat kann unter Zusatz von Salpetersäure gekocht und die Phosphorsäure alsdann weiter bestimmt werden, falls die indirekte Bestimmung nicht vorgezogen wird.

A. Thomsen¹⁾ bemerkt, dass alle Phosphorsäure im Boden eben nicht „wasserlöslich“ im gewöhnlichen Sinne des Wortes sein darf, wenn sie nicht verschwemmt werden soll, und dass die hochwichtige sogen. Wasserlöslichkeit einzig und allein Mittel ist, die Phosphorsäure im Boden in so feiner Niederschlagsform und weitgehender Vertheilung zu fällen, dass damit der Uebergang in die Pflanze erleichtert wird. Kein Staubmahlen, keine Pulverisation und Präcipitation ausserhalb des Bodens kann später im Boden diesen Vertheilungsgrad ersetzen. Bei der Bestimmung der bodenlöslichen Phosphorsäure durch Be-

1) Chem. Industrie 1885 S. 205.

handeln mit Citronensäurelösung ist der Grad der Vertheilung wesentlich (vgl. J. 1882. 398; 1883. 383; 1884. 370).

J. S. Wells¹⁾ schmilzt die zu untersuchenden Proben mit Soda und Salpeter, löst in Salpetersäure, versetzt mit Ammoniak und fällt die Phosphorsäure mit Magnesiumnitrat.

Beim Auflösen von Knochenmehlen in Salzsäure unter Zuhilfenahme von chlorsaurem Kali entsteht oft eine gelb-braune Lösung, die schlecht zu titriren ist. Dieser Uebelstand ist nach A. Stelling²⁾ zu beseitigen, wenn man das Mehl mit möglichst wenig Säure in Wasser übergiesst, sofort in der Kälte genügend chlorsaures Kali zusetzt und nun erst langsam erwärmt. Das Chlor bleicht in dieser Weise besser. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen setzt man etwa 5 Kubikcentim. Spiritus zu, lässt nochmals aufkochen und verdünnt mit Wasser. Man erhält auf diese Weise in $\frac{1}{2}$ Stunde eine durchaus wasserhelle, ungefärbte Lösung, welche so gut wie eine Schmelze zu titriren ist.

J. Ruffe³⁾ bestätigt die schon von J. Hughes⁴⁾ gemachte Beobachtung, dass bei der Untersuchung von Superphosphaten der Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat leicht Kieselsäure enthält, wenn diese nicht vorher abgeschieden war.

H. Joulie⁵⁾ löst die Probe des zu untersuchenden Phosphates in Salzsäure, fällt mit einer Lösung aus 400 Grm. Citronensäure, 40 Grm. Magnesiumcarbonat und 500 Grm. Ammoniakflüssigkeit mit Wasser zu 1,5 Liter verdünnt, welche Eisen und Thonerde in Lösung hält. Der Niederschlag wird mit Uran titirt.

In ähnlicher Weise versetzt E. Aubin⁶⁾ die in Salzsäure gelöste, mit essigsaurem Natrium und Ammoniumoxalat gekochte Probe mit Ammoniumcitratlösung und fällt dann die Phosphorsäure mit gewöhnlicher Magnesiamischung.

Nach den Vereinbarungen der Association of official Agricultural Chemists⁷⁾ werden zur Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäuren 2 Grm. der Substanz auf ein Filter gebracht und daselbst so lange wiederholt jedesmals mit wenig Wasser ausgelaugt, bis die Phosphorsäure vermuthlich gelöst ist. Alsdann wird die Probe verrieben, auf das Filter zurückgebracht und von Neuem mit Wasser ausgelaugt, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. In einem abgemessenen Theile der Waschwässer wird dann die Phosphorsäure bestimmt. — Der auf dem Filter ungelöst gebliebene Rücktand dient zur Bestimmung der „Citratunlöslichen Phosphorsäure“. Man behandelt denselben sammt dem zerschnittenen Filter in einem 150 Kubikcentim.

1) Journ. Chem. Soc. 1885 S. 185.

2) Repert. f. analyt. Chemie 1885 S. 298.

3) Chemic. News 51 S. 63.

4) Chemic. News 31 S. 209.

5) Chemic. News 52 S. 85.

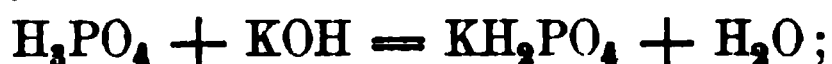
6) Compt. rend. 100 S. 1595.

7) Chemic. News 51 S. 19.

fassenden Kolben mit 100 Kubikcentim. einer neutralen Lösung von citronensaurem Ammoniak (1,09 spec. Gew.) 30 Minuten lang auf dem Wasserbade bei 65°, indem man den Kolben verschlossen hält und öfter schüttelt. Man filtrirt rasch und wäscht mit kaltem Wasser aus (das Filtriren darf höchstens 10 bis 15 Minuten in Anspruch nehmen). Das Filter mit Inhalt wird behufs Zerstörung der organischen Substanzen geglüht, der Rückstand mit 10 bis 15 Kubikcentim. rauchender Salzsäure vorsichtig erwärmt, die Lösung auf 200 Kubikcentim. verdünnt, filtrirt und in einem abgemessenen Theil des Filtrates die Phosphorsäure bestimmt. — Zur Bestimmung der Gesamtposphorsäure werden 2 Grm. der Probe mit 4 bis 7 Kubikcentim. einer nahezu gesättigten Lösung von Magnesiumnitrat eingedampft und vorsichtig geglüht. Sollte die organische Substanz nicht vollständig dabei zerstört worden sein, so muss man den Rückstand nach der Befeuchtung mit Salpetersäure von Neuem glühen. Der Glührückstand wird mit 15 bis 20 Kubikcentim. rauchender Salzsäure erwärmt, auf 200 Kubikcentim. verdünnt und filtrirt; zu 50 Kubikcentim. dieses Filtrates wird, nach dem Neutralisiren mit Ammoniak und dem Zusatz von etwa 15 Grm. Ammoniumnitrat, in der Wärme soviel der unten beschriebenen Molybdänlösung hinzugefügt, dass auf je 0,1 Grm. P_2O_5 50 Kubikcentim. derselben kommen. Das Gemenge wird bei 65° eine Stunde lang erwärmt, filtrirt und der Niederschlag mit Ammoniumnitrat ausgewaschen; letzterer wird alsdann in Ammoniak und soviel heissem Wasser gelöst, dass die Lösung höchstens 100 Kubikcentim. beträgt. Nach dem Neutralisiren dieser Lösung mit Salzsäure lässt man aus einer Bürette tropfenweise Magnesiamischung unter stetigem Rühren zufließen, setzt nach 15 Minuten 30 Kubikcentim. Ammoniak (0,96 spec. Gew.) hinzu und lässt mehrere Stunden stehen. Den Niederschlag wäscht man mit verdünntem Ammoniak aus und glüht ihn 10 Minuten stark, worauf man wiegt. — Aus der Differenz der Gesamtposphorsäure und der wasserlöslichen + citratunlöslichen Phosphorsäure erhält man die „citratlösliche Phosphorsäure“. — Die zu der Bestimmung der citratunlöslichen Phosphorsäure nöthige Lösung von citronensaurem Ammoniak stellt man durch Lösen von 370 Grm. Citronensäure in 1500 Grm. Wasser her. Man neutralisirt die Lösung nahezu mit Ammoniumcarbonat, kocht zur Vertreibung der Kohlensäure, setzt Ammoniak bis zur vollkommen neutralen Reaction hinzu und verdünnt bis das specifische Gewicht der Lösung 1,09 beträgt. — Die Magnesiumnitratlösung erhält man durch Lösen von 320 Grm. gebrannter Magnesia in Salpetersäure und Verdünnen auf 2 Liter. — Zur Molybdänlösung werden 100 Grm. Molybdänsäure in 417 Kubikcentim. Ammoniak (0,96 spec. Gew.) gelöst, dazu werden 1250 Kubikcentim. Salpetersäure (1,20 spec. Gew.) hinzugefügt. Nachdem das Gemisch einige Tage an einem warmen Orte, oder so lange gestanden, bis beim Erhitzen einer Probe der klaren Lösung auf 40° kein gelber Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat mehr entsteht, wird abgegossen. — Die Ammoniumnitratlösung enthält 200 Grm. des Salzes in 2 Liter

Wasser; die Magnesiamischung erhält man durch Auflösen von 100 Grm. krystallisirtem Chlormagnesium in 280 Grm. Salmiak und 700 Kubikcentim. Ammoniak (0,96 spec. Gew.) und Verdünnen auf 2 Liter. — Die zum Waschen des Ammoniummagnesiumphosphat-Niederschlags zu benutzende Ammoniaklösung enthält 1 Vol. Ammoniak (0,96 spec. Gew.) in 3 Vol. Wasser.

J. Bongartz¹⁾ empfiehlt die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln. Versetzt man freie Phosphorsäure, auf Zusatz von Methylorange, so lange mit Kalilauge, bis die Rothfärbung in Blassgelb übergegangen ist, so hat sich KH_2PO_4 gebildet:



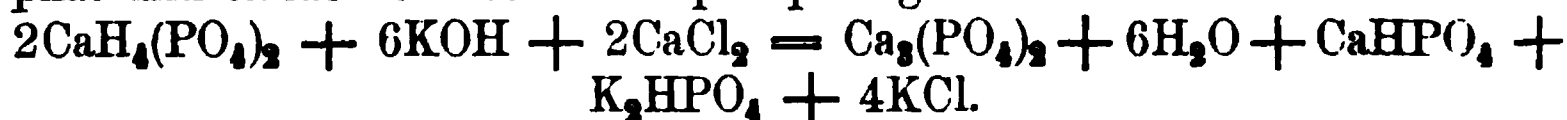
es verhält sich demnach die verbrauchte Menge KOH zur Phosphorsäure wie $2\text{KOH} : 112 = \text{P}_2\text{O}_5 : 142$. Fügt man sodann, nach Zusatz von Phenolphthalëin, zu der Flüssigkeit so lange Kalilauge, bis Rothfärbung eingetreten ist, so hat sich K_2HPO_4 gebildet:



Aus der verbrauchten Menge KOH lässt sich wie oben die Phosphorsäure bestimmen. Fügt man nunmehr zu der Flüssigkeit, so lang tropfenweise Salzsäure oder Schwefelsäure, bis die Rothfärbung wieder eingetreten, so lässt sich, nach Zusatz von Kalilauge, aus der, zwischen dem Verschwinden der Rothfärbung des Methylorange und dem Eintritt der Rothfärbung des Phenolphthalëin, verbrauchten Menge Kalihydrat, die Phosphorsäure wieder bestimmen. Durch den Zusatz der Säure ist K_2HPO_4 wieder in KH_2PO_4 übergegangen.



Bringt man die Verbindung CaHPO_4 durch Zusatz von Salzsäure in Lösung, so geht dasselbe in $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ über: $2\text{CaHPO}_4 + 2\text{HCl} = \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCl}_2$. Durch Zufügen von Kalilauge lässt sich der Ueberschuss an Salzsäure neutralisiren, wobei die Rothfärbung des Methylorange in Gelb übergeht. Die Lösung enthält jetzt Chlorkalium, Monocalciumphosphat und Chlorcalcium. Auf weiteren Zusatz von Kalilauge bis zum Eintritt einer bleibenden schwachröthlichen Färbung des Phenolphthalëin hat sich neben Tricalciumphosphat Dicalciumphosphat und einfach saures Kaliumphosphat gebildet.



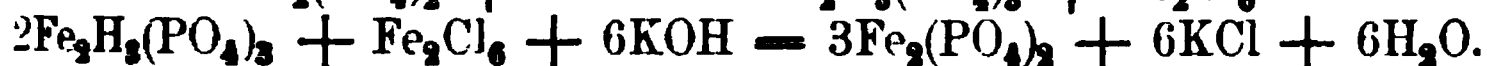
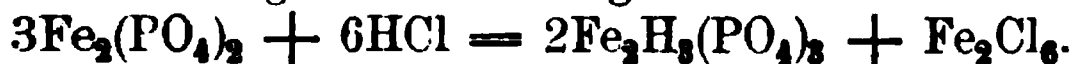
Die zwischen den beiden Punkten verbrauchte Menge KOH verhält sich mithin zur Phosphorsäure, wie $3\text{KOH} : 168 = \text{P}_2\text{O}_5 : 142$. Durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure bis zum Eintritt der Rothfärbung durch Methylorange geht der Niederschlag wieder in Lösung und kann die Titration wiederholt werden. — Bei Gegenwart einer zur Bildung von Tricalciumphosphat genügenden Menge Chlorcalcium oder auch eines

1) Archiv d. Pharm. 222 S. 846.

Ueberschusses geht das Monocalciumphosphat durch den Zusatz der Kalilauge in Tricalciumphosphat über:



Auch hier lässt sich die Titration nach Zusatz von Salzsäure wiederholen. — Bei Gegenwart von genügender Menge Phosphorsäure fallen bekanntlich Eisen und Thonerde durch Zusatz von Ammoniakflüssigkeit als dreibasische Phosphate aus, welche in Essigsäure unlöslich sind. Versetzt man dieselben nach dem vollständigen Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, so gehen sie in Lösung. Titirt man diese Lösung auf Zusatz von Methylorange und Phenolphthalëin, so entspricht die zwischen den betreffenden Endreactionen verbrauchte Menge KOH der Phosphorsäure nach folgender Gleichung:



Zur Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Calcium, Magnesium, Eisen und Thonerde, wie solche in Düngemitteln in wechselnden Mengen vorkommen, fällt man zuerst aus einem, 4 Grm. Substanz entsprechenden Volum der filtrirten Lösung des betreffenden Düngers durch Zusatz von Ammoniaklösung die Phosphate aus, fügt sodann Essigsäure bis zur stark sauren Reaction zu, lässt einige Minuten absetzen und filtrirt. Die ausgeschiedenen Phosphate von Eisen und Thonerde werden auf dem Filter mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Filtrat und Waschwasser bringt man durch Wasserzusatz auf ein bestimmtes Volum. — Bei Düngern mit unerheblichem Gehalte an Eisen und Thonerde kann man zur Bestimmung der an letztere gebundenen Phosphorsäure ein 8 Grm. Substanz entsprechendes Volum Lösung anwenden. Der Niederschlag der Eisen- und Thonerdephosphate wird nunmehr nach Durchstossen des Filters in einen etwa $\frac{1}{4}$ Liter haltenden Kolben gespritzt, das Filter mit wenig verdünnter Salzsäure befeuchtet und mit Wasser reichlich nachgewaschen, so dass das Volum der Flüssigkeit etwa 150 Kubikcentim. beträgt. Nachdem man durch kräftiges Schütteln, bez. nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure die Lösung bewirkt hat, schreitet man zur Titration. — Zur Bestimmung der im Filtrate an Alkalien, Calcium und Magnesium gebundenen Phosphorsäure bringt man ein 2,0 Substanz entsprechendes Volum in ein Becherglas, setzt einige Tropfen Salzsäure, etwas überschüssige Eisen- und Thonerde sowie Chlorcalciumlösung, 1 : 10, hinzu, erhitzt zum Sieden und tröpfelt unter Umrühren so lange Ammoniakflüssigkeit zu, dass die Lösung noch essigsauer reagirt. Der grösste Theil der Phosphorsäure fällt hierbei als CaHPO_4 aus, und bei weiterem Zusatz von Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction auch die übrige Phosphorsäure. Bei Gegenwart von Magnesium gehen nur Spuren derselben in den Niederschlag über. Letzterer setzt sich rasch ab und lässt sich leicht auswaschen, besitzt jedoch keine constante Zusammensetzung. Das Auswaschen des Niederschlages wird mit Wasser, welchem man etwas Kalilauge zugegeben, so lange fortgesetzt, bis das Filtrat nur noch

schwach auf Chlor reagirt, sodann der Filterinhalt nach Durchstossen des Filters in einen etwa $\frac{1}{2}$ Liter haltenden Kolben gespritzt, das Filter mit wenig verdünnter Salzsäure befeuchtet und hierauf mit Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat 300 bis 350 Kubikcentim. beträgt. Durch Umschütteln bez. auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure bringt man den Niederschlag vollständig in Lösung, fügt einen Ueberschuss der Chlorcalciumlösung, sowie einige Tropfen der Indicatoren hinzu und titirt. Die zu benutzende Kalilauge muss, ausser anderen Verunreinigungen, frei sein von Thonerde und Kaliumcarbonat. 100 Grm. reiner Aetzbaryt werden in einer 2 Liter haltenden Flasche durch 1 Liter heissen Wassers in Lösung gebracht, sodann von einer Lösung von 50 Grm. reinen Kaliumsulfats in der entsprechenden Menge Wasser so lange zugegeben, bis nach kräftigem Umschütteln in einer filtrirten Probe kein Baryt mehr nachgewiesen werden kann. Ein geringer Ueberschuss an Kaliumsulfat, welcher jedoch leicht zu vermeiden ist, beeinträchtigt die Resultate nicht. Nachdem die Flasche noch mit kohlensäurefreiem Wasser gefüllt worden, lässt man absetzen und filtrirt die Lauge möglichst rasch in das Aufbewahrungsgefäss. Da bei der Titration der an Calcium gebundenen Phosphorsäure die beiden Endreactionen um einige Zehntel-Kubikcentimeter überschritten werden, so stellt man den Titre der Kalilauge gegen eine Lösung von zwei- oder dreibasischem Calciumphosphat, in wenig Salzsäure, mit einem Ueberschuss von Chlorcalciumlösung versetzt, deren Gehalt ungefähr $0,005 \text{ P}_2\text{O}_5$ für 1 Kubikcentim. beträgt und nach der Molybdänmethode genau festgestellt ist. — Die Rothfärbung des Methylorange geht bei fortgesetztem Zusatz von Kalilauge allmählich in eine blassröthliche Färbung über, schliesslich aber durch die letzten 0,2 bis 0,3 Kubikcentim. in rein Blassgelblich. Gleichzeitig mit dem Eintritt der Gelbfärbung beginnt auch die Abscheidung des Calciumphosphates. Die Endreaction des Phenolphthalëin wird durch das Entstehen einer nach kräftigem Umschütteln nicht mehr verschwindenden blassröthlichen Färbung angezeigt. Bei der Titration der Eisen- und Thonerde-Phosphate tritt die Abscheidung derselben schon vor dem Verschwinden der Rothfärbung des Methylorange ein. Das Ende der Reaction ist da, wenn die Färbung rein blassgelblich geworden.

Sprengstoffe.

E. Divers¹⁾ untersuchte das Verhalten des Knallsilbers gegen Salzsäure.

L. Scholvien²⁾ hat aus Knallnatrium durch verdünnte Schwefelsäure Knallsäure abgeschieden und näher untersucht.

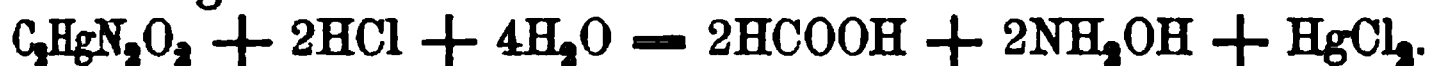
A. Ehrenberg³⁾ untersuchte das Verhalten des Knallqueck-

1) Journ. Chem. Soc. 1885. 1 S. 69 u. 77.

2) Journ. f. prakt. Chemie 30 S. 90; 32 S. 461.

3) Journ. f. prakt. Chemie 30 S. 38; 32 S. 230.

silbers. Wässrige Salzsäure wirkt auf Knallquecksilber nach folgender Gleichung:



Diese Reaction spricht gegen die Auffassung der Knallsäure als Nitroacetonitril, indem für Ueberführung des Stickstoffs eines Cyans in Hydroxylamin Analogieen nicht vorliegen. Je nach der Annahme des Radicals $-\text{N}\equiv\text{C}$ oder $-\text{C}\equiv\text{N}$ sollte man die Bildung von Methylamin und Ameisensäure oder von Ammoniak und Essigsäure erwarten. — Lässt man die wasserhelle Flüssigkeit, welche durch Reduction von Knallquecksilber mittels eines nicht zu grossen Ueberschusses von Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser entsteht, über Kalk und concentrirter Schwefelsäure langsam verdunsten, wäscht die ausgeschiedenen Prismen mit absolutem Alkohol und trocknet sie oberflächlich auf Fliesspapier, so hat man reines Natriumfulminat, $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}_2 + 2\text{aq}$. Während das Rohprodukt beim Verdunsten über Schwefelsäure mehrmals spontan explodirte, kam dies beim Trocknen der reinen Krystalle nie vor. Das Krystallwasser entweicht beim Stehen über Kalk oder Schwefelsäure. Bleibt die Flüssigkeit, welche durch Eintragen von Natriumamalgam zu unter Wasser befindlichem Knallquecksilber entsteht, stehen, nachdem das Knallquecksilber gerade verschwunden ist, also etwa die Hälfte des nöthigen Amalgams verbraucht ist, so krystallisirt das Doppelsalz $\text{Na}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 4\text{aq}$ in grossen, farblosen Blättern. Es ist leicht löslich in Wasser; übrigens weit weniger explosiv, als das Natriumsalz und verhält sich etwa wie Knallquecksilber. Wenig verdünnte Säure scheidet aus der wässrigen Lösung reines Knallquecksilber ab, während sich Blausäure durch den Geruch bemerkbar macht.

Bei der Herstellung von Schiesspulver wollen E. Luck und F. Roberts in London (Engl. P. 1884 Nr. 12 292) das Kaliumbez. Natriumnitrat mit Bleinitrat behandeln, um das vorhandene Chlornatrium zu zersetzen. Ferner sollen Sägespäne, Stärke u. dgl. mit Salpetersäure behandelt und diese dann mit Potasche neutralisirt werden.

Th. Nordenfelt in London und V. A. Meurling in Christianstad, Schweden (D. R. P. Nr. 30 676, Engl. P. 1884. Nr. 6514) haben ein Verfahren zur Herstellung eines Baumwolle haltigen Schiesspulvers angegeben: Vor allem wird eine kohlige Substanz aus Baumwolle, Holzfaser o. dgl. erzeugt, indem letztere in lockerem Zustande in ein Gefäss gebracht und ein Strom Chlorwasserstoffgas hindurchgeleitet wird, wodurch die Faser bald brüchig wird; schliesslich treibt man den Chlorwasserstoff durch einen Luftstrom aus. Der Schwefel wird unter gelinder Erwärmung auf dem Wasserbade in Schwefelkohlenstoff bis zur Sättigung gelöst, wobei eine Wasserschicht auf letzterem die Verdunstung hindert. Mit dieser Schwefellösung wird die gepulverte Faserkohle in einem geschlossenen Gefässe mit Rührvorrichtung innig vermengt und der Schwefelkohlenstoff durch Abdampfen und Abkühlen verjagt und wiedergewonnen. Die so vom Schwefel gänzlich durchdrungene Faserkohle kann ohne Gefahr fein vermahlen, sodann mit

in Wasser gelöstem Salpeter durch eine Rührvorrichtung vermengt und schliesslich das Wasser verdampft werden, worauf das Pulver in der gewöhnlichen Weise weiter verarbeitet wird. (Die Verwendung des Schwefelkohlenstoffes ist nicht unbedenklich.)

Pulver von Himly (vgl. J. 1883. 388) enthielt in 100 Th. nach:

	Emmerling	P. Lohmann	3. Chemiker
Chlorsaures Kali . .	45,50	33,50	62,50
Salpetersaures Kali .	34,38	48,78	25,00
Steinkohlenpech . .	20,12	17,72	12,50

Diese Ungleichheit in der Zusammensetzung dürfte nach O. G u t t m a n n ¹⁾ jedenfalls darin ihren Ursprung haben, dass bei der Erzeugung des Himly-Pulvers durch das Steinkohlenpech sich Klumpen bilden, welche mit den übrigen Bestandtheilen sich begreiflicherweise nicht innig vermengen. In neuerer Zeit werden die meisten direkt explodirbaren Stoffe, welche nur zu Sprengzwecken dienen sollen, nicht so sorgfältig gemengt, als dies beim Schwarzpulver der Fall ist. Man entschuldigt diese hauptsächlich wegen der Billigkeit beliebte Erzeugungsweise damit, dass ja im Bohrloche stets grössere Mengen (von 100 Grm. aufwärts) verwendet werden und dass eine nicht ganz gleiche Zusammensetzung sich durch die grosse Masse hindurch ausgleiche, — mit Unrecht; denn zweifellos würden diese Sprengmittel durch eine innigere Mengung bedeutend gewinnen. Das Himlypulver soll etwa um die Hälfte stärker als Schwarzpulver — eine Folge des hohen Gehaltes an chlorsaurem Kali — und trotzdem ziemlich sicher zu handhaben sein, was von einer Commission von Fachleuten bestätigt wurde; immerhin muss betont werden, dass auch dieses wie jedes Pulver durch Hammerschläge detoniren wird.

S. R. D i v i n e in Loch-Sheldrake, Nordamerika (D. R. P. Nr. 29 665) tränkt trockenes chlorsaures Kali, das in Patronen von Tuch, Papier oder ähnlichen porösen Stoffen gefüllt ist, mit dem Schweröle des Kohlen-theeres in solchem Verhältnisse, dass hierdurch ein Sprengstoff entsteht. Da jedoch die Menge des Schweröles allein nicht genügend ist, um die Saugfähigkeit des chlorsauren Kalis vollständig in Anspruch zu nehmen, so setzt Divine dem Schweröle vorher Schwefelkohlenstoff oder eine andere leicht flüchtige Flüssigkeit in genügender Menge hinzu und lässt nach erfolgter Aufsaugung den Schwefelkohlenstoff an der Luft verdunsten. Um den Sprengstoff empfindlicher zu machen, fügt er noch 1 bis 3 Procent vom chlorsauren Kali fein gepulverten Schwefel hinzu, welcher in dem Schwefelkohlenstoffe vorher gelöst wurde (vgl. J. 1884. 379).

P. A. F a v i e r in Paris (*D. R. P. Nr. 31 411) will bei Herstellung von Schiesspulver den salpetersauren Salzen ihre Hygroskopicität nehmen, indem er sie mit Paraffin, Harz oder ganz besonders mit Nitronaphtalin mischt. Er empfiehlt für 100 Th. salpetersauren Ammoniak 5,75 Th. Paraffin oder 7,12 Th. Harz oder

1) Dingl. polyt. Journ. 255 S. 339.

9,02 Th. Nitronaphtalin; auf 100 Th. salpetersaures Natron 9,26 Th. Paraffin, 13,40 Th. Harz oder 18,93 Th. Nitronaphtalin. Das Nitrat wird mit dem Kohlenwasserstoffe in einen Misch- oder Knetapparat gebracht, welcher auf die Schmelztemperatur des Kohlenwasserstoffes, also bei Nitronaphtalin auf 43° , erwärmt ist, und die geknetete Masse wird in Wärmepressen verdichtet und geformt. Zur Aufbewahrung ist das Pulver durch Eintauchen in eine Lack- oder Harzlösung wasserbeständig zu machen. Um diese Pulver zur Explosion zu bringen, genügt ein Zündhütchen nicht, sondern es müssen etwa 20 Proc. Dynamit, Schiesswolle o. dgl. in eine Höhlung der gepressten Patrone gebracht werden. — Wie die Erfahrung gezeigt hat, ist die schon öfter versuchte Mengung von Salpeter mit Paraffin und Harz nicht genügend, um ein Pulver wasserbeständig zu machen, da die Salpeterkrystalle allmählich ausgelaugt werden; der Ueberzug mit Paraffin schützt nur, wenn derselbe sehr sorgfältig gemacht ist und später nicht beschädigt wird. Stets verschlechtern Paraffin und Harz das Pulver. Dagegen muss die Beigabe von Mononitronaphtalin als eine gute Idee bezeichnet werden und zweifellos wird damit ein kräftiges Pulver zu erzeugen sein, wenngleich noch zu untersuchen ist, in wie weit das Nitronaphtalin sich in der Feuchtigkeit verändern und die Gase beim Verbrennen sich verschlechtern werden. Das grösste Bedenken gegen diese Pulvergattungen bildet der Umstand, dass zu ihrer Explosion 20 Proc. Nitropräparate erforderlich sind.

Th. Nordenfelt in London bringt zwei neue Formen für prismatisches Pulver. Die eine Form hat convexe Enden, die andere überdies trichterförmige Vertiefungen; beiden fehlt der Zündkanal. Nordenfelt hat diese Formen deshalb so gewählt, weil die Prismen mit Zündkanälen unmittelbar nach der Entzündung in Folge des Gasdruckes bersten können, wodurch plötzlich ein übermässiger Druck im Rohre entstehen kann; bei den Nordenfelt'schen Formen sind einerseits die für die rasche Entzündung günstigen freien Flächen durch die Krümmung der Enden vergrössert, andererseits wird das Prisma erst dann ein durchlöchertes, wenn die Scheidewand zwischen den beiden Eindrücken durchgebrannt ist. Versuche mit diesen Prismen müssen erst zeigen, ob die dadurch erzielte Vergrösserung des Hohlraumes nicht schon nachtheilig ist ¹⁾.

Nach O. Guttmann ²⁾ werden gegenwärtig in Oesterreich folgende Sprengmittel erzeugt:

A) Direkt explodirbare Stoffe.

1) Schwarzpulver.

2) Diorrexin aus Sistiana bei Duino: 42,78 Th. Kalisalpeter, 23,16 Th. Natronsalpeter, 13,40 Th. Schwefel, 7,49 Th. Holzkohle, 10,97 Th. Buchensägespäne, 1,65 Th. Pikrinsäure, 0,55 Th. Wasser.

1) Dingl. polyt. Journ. 256 S. *409.

2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 4.

3) Haloxylin aus Chrast und Cilli: 75 Th. Kalisalpeter, 15 Th. Sägespäne, $8\frac{1}{8}$ Th. Holzkohle, $1\frac{3}{8}$ Th. rothes Blutlaugensalz. Eine in Arad erzeugte Varietät hat Natronsalpeter an Stelle von Kalisalpeter.

4) Petralit aus Budapest besteht aus Kalisalpeter, Schwefel, Holzmehl und Kokspulver, mit Graphit polirt.

5) Janit aus Peggau: 70 Th. Kalisalpeter, 12 Th. Schwefel, 18 Th. Lignitkohle, 0,4 Th. Pikrinsäure, 0,4 Th. chlorsaures Kali, 0,3 Th. ge-
glühte Soda.

6) Carboazotine aus Fischau bei Wiener-Neustadt und aus Dom-
brau: 64 Th. Kalisalpeter, 12 Th. Schwefel, 7 Th. Russ, 17 Th. Gerber-
lohe oder Sägemehl, zum Ganzen noch 1 bis 5 Th. Eisenvitriol.

7) Azotine aus Nagybánya und Verespatak enthält Natronsalpeter.
Schwefel, Kohle und Petroleumrückstände.

8) Amidogène von Joh. Gemperle: 73 Th. Kalisalpeter, 8 Th. Holzkohle, 8 Th. Kleie, 10 Th. Schwefel, 1 Th. Bittersalz (vgl.
J. 1884. 373).

9) Lederit aus Knittelfeld: 45 Th. Kalisalpeter, 15 Th. Schwefel, 20 Th. Mennige, 18 Th. Lederabfälle, 2 Th. Pikrinsäure (vgl.
J. 1884. 380).

10) Vulcanit aus Jicin: 35 Th. Kalisalpeter, 19 Th. Natron-
salpeter, 11 Th. Schwefel, 9,5 Th. Sägemehl, 9,5 Th. chlorsaures Kali,
6 Th. Holzkohle, 4,25 Th. Glaubersalz, 2,25 Th. rothes Blutlaugensalz,
2,25 Th. Zucker, 1,25 Th. Pikrinsäure. Neuestens soll es mehr chlor-
saures Kali, dagegen kein Glaubersalz und Blutlaugensalz enthalten.

11) Mylin von Franz Redtenbacher in Steyerling ist erst
in neuester Zeit aufgekommen; die Zusammensetzung ist noch nicht
bekannt.

B) Indirekt explodirbare Stoffe.

1) Nobel'sche Neu-Dynamite Nr. 1 bis 3 aus Zamky und
Pressburg: Nr. 1 besteht aus 64,5 Th. Gelatinöl und 35,5 Th. Zumisch-
pulver aus Kalisalpeter und Holzmehl.

2) Weisses Dynamit Nr. 1 und 2 von St. Lambrecht: Nr. 1
besteht aus 70 Th. Nitroglycerin, 30 Th. Zumischpulver aus 20 Th.
Kalkguhr und 11 Th. Holzzeug.

3) Rhexit Nr. 1 bis 5 von St. Lambrecht: Nr. 1 besteht aus
64 Th. Nitroglycerin, 11 Th. Holzmoder, 7 Th. Holzfaser und 18 Th.
Natronsalpeter.

4) Arlberger Dynamit Nr. 1 bis 3 von St. Christoph: Zu-
sammensetzung von Nr. 1 ungefähr 65 Th. Nitroglycerin, 10 Th. Baryt-
salpeter, 20 Th. Kieselguhr und 5 Th. Holzkohle.

Das braune prismatische oder „Cacao“-Pulver soll
neueren Mittheilungen zufolge mit Torfmull an Stelle der Holzkohle
susammengesetzt sein.

Bei einem Sprengstoffe von R. Hannan in Glasgow (D. R. P.
Nr. 32 911), bestehend aus 48 Th. chlorsaurem Kalium, 24,3 Th. Sal-

peter, 10,6 Th. gelbem Blutlaugensalze, 11,6 Th. Holzkohle, 5 Th. Paraffin, 0,5 Th. Eisenoxyd, soll der Zusatz von Eisenoxyd die raschere Zersetzung der chlorsauren Salze bewirken. — Man ist bisher der Ansicht, dass sich Sprengstoffe mit Chloraten viel zu leicht zersetzen, als dass es noch Mittel bedürfte, dies zu befördern.

B. Broncs in Wien (D. R. P. Nr. 32 891) stellt einen Sprengstoff „Bronolith“ dar, indem er durch Vermengung der Lösungen von Natriumpikrat und einem anderen Pikrate, z. B. Baryum- oder Bleipikrat, Pikratdoppelsalze herstellt und diese passend mit bekannten Stoffen vermengt, überdies noch hoch nitrirtes Naphtalin offenbar zur Herabminderung der Empfindlichkeit der Pikratsalze zusetzt. Als Mischungsverhältnisse sind angegeben: 30 bis 15 Th. pikrinsaures Baryum-Natrium, 30 bis 8 Th. pikrinsaures Blei-Natrium, 10 bis 2 Th. Kaliumpikrat, 5 bis 20 Th. nitrirtes Naphtalin, 20 bis 40 Th. Kalisalpeter, 1,5 bis 3 Th. Zucker, 2 bis 3 Th. Gummi, 0,5 bis 4 Th. Kienruss. Die löslichen Bestandtheile werden in Wasser gelöst, die anderen gepulvert zugesetzt und das Ganze abgedampft.

R. Sjöberg hat ein neues Sprengmittel „Romit“ hergestellt, mit welchem in Vaxholm (Schweden) von A. Oeberg und T. Algren Versuche durchgeführt wurden. Die Zeitschr. d. ober Schles. Berg- und Hüttenmännischen Vereines, 1885 S. 190 berichtet über seine Zusammensetzung nur so viel, dass es eine etwas klebrige chemische Verbindung in fester Form sei, weder Nitroglycerin, noch Schiessbaumwolle enthalte, nicht gefriere und nur im geschlossenen Raume durch Zündhütchen explodire. Das Schwergewicht der Versuche scheint darauf gelegt worden zu sein, dass das Romit, in Granaten geladen, das Rohr nicht beschädigte, sondern erst am Treffpunkte explodirte. Die geringen Angaben über einige Bohrlochsüsse lassen keinen Schluss auf die Leistung zu; da jedoch berichtet wird, dass das Romit in Wasser löslich sei, selbst 5 Kilogramm davon bei Entzündung ruhig verbrannten, im Freien mit Zündhütchen nicht einmal brannte, das gesprengte Gestein nur in grossen, ganzen Blöcken erhalten wurde, so kann man wohl vermuthen, dass es sich hier um einen sehr wenig brisanten Pulverersatz handle.

G. André (Engl. P. 1884 Nr. 13 476) will zur Herstellung von Sprengstoffen ein Gemenge von Kaliumnitrat und Kaliumchlorat mit einer Mischung von Paraffin, Leinöl und Schwefelkohlenstoff tränken.

F. M. Lyte (Engl. P. 1884 Nr. 1885) will zur Herstellung eines Sprengstoffes Stärke mit einer siedenden Lösung von chlorsaurem Kalium mischen, trocknen und kornen.

C. Espir (Engl. P. 1884 Nr. 6548) mischt zur Herstellung eines Sprengpulvers 66 Th. Natronsalpeter, 12 Th. Schwefel, 22 Th. Sägemehl und 10 Th. Holzkohle.

B. Ballabene¹⁾ in Pressburg stellt ein Lignit genanntes Dynamit

1) Dingl. polyt. Journ. 255 S. *519.

her und benutzt ein neues Verfahren zum Nitriren von Holzmehl. Das Holzmehl kommt in einen mit Blei gefütterten Kessel. In den Kessel kommen 62 Th. Salpetersäure und 142 Th. Schwefelsäure, welche, nach ihrer Abkühlung bis auf 15° mit Holzmehl gesättigt werden; nach 1½ Stunden ist der Nitrirungsprocess beendet. Das mit Wasser gereinigte Nitrolignin wird in Sammelbottichen 24 Stunden lang einer 2procentigen Sodalösung ausgesetzt, sodann im Holländer zerkleinert, abgepresst und an der Luft getrocknet, endlich mit 80 bis 85 Proc. Nitroglycerin vermischt, wobei es eine trockene, plastische Masse — Lignit genannt — bildet, welcher zur Verminderung der Brisanz ein Zumischpulver aus 70 Th. Ammoniaksalpeter, 18 Th. Paraffin und 15 Th. Schwefel zugefügt wird. — Das Lignit erweist sich als eine Vereinigung des Trauzl'schen Cellulose-Dynamites mit der von Nobel angegebenen Verbesserung des Ammoniakkrut.

Lelarge und Amiaux¹⁾ stellen ein neues Nitrat „Nitrocoller“ her, indem sie Leim in kaltes Wasser bis zur grössten Wasseraufnahme einlegen, sodann gelinde schmelzen, filtriren und so viel Salpetersäure zugiessen, bis der Leim beim Erkalten nicht mehr gerinnt. Das so erhaltene Produkt wird in gewöhnlicher Weise nitriert und gewaschen.

W. F. Wolff in Walsrode und M. v. Foerster in Berlin (D. R. P. Anmeld. v. 25. Aug. 1884) erzeugen ein Sprengpulver durch Zerkleinern stark gepresster Nitrocellulose zu Körnern. Zu diesem Zwecke wird fein zerkleinerte nasse Nitrocellulose auf hydraulischen Pressen zu dünnen Platten verdichtet, die nassen Platten in Streifen, die Streifen in Körner zersägt. Statt der nassen Nitrocellulose wollen sie auch durchaus mit Paraffin getränkte verwenden. Die Körner können zum Schutze gegen Verstauben in ein Lösungsmittel, wie Essigäther, Nitrobenzol u. dgl. oder in flüssiges Paraffin getaucht werden. Der Vorthail dieses Pulvers besteht in einem höheren specifischen Gewichte gegenüber gewöhnlicher Nitrocellulose.

T. Petry, O. Fallenstein und H. Lisch in Düren (D. R. P. Nr. 31 786) stellen einen Sprengstoff her, indem sie Schiessbaumwolle oder andere Nitrocellulose in einem Nitrokohlenwasserstoff, z. B. Nitrobenzol, lösen, in die entstehende gelatinöse Masse chlorsaures Kali, Kalisalpeter, salpetersaures Ammoniak u. dgl. einkneten und der ganzen Masse noch 3 Proc. Schwefelantimon zusetzen. Aus diesem Sprengstoffe werden, wie beim Dynamit, mit Papier umhüllte Patronen geformt.

Dieselben werden nun von der Firma Petry u. Fallenstein in Düren unter dem Namen „Kinetit“ in den Handel gebracht und sind damit auf der Grube Diepenlinchen bei Stolberg Versuche angestellt worden²⁾. Es ergab sich bei denselben:

1) Monit. Prod. chim. 15 S. 147.

2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 65.

		Verbrauch Kilogramm. für 1 Meter	Kosten für 1 Meter	Aufgefahrene Meter in der Häuerschicht
Im Feldorte mit	Pulver (70 Proc.)	6,85	4,57	0,046
	Dynamit . . .	3,54	7,70	0,051
	Kinetit . . .	4,30	9,82	0,053
Beim Schacht- abteufen mit	Dynamit . . .	5,20	13,63	0,0129
	Kinetit . . .	8,27	22,36	0,0135

Wie man sieht, sind diese Versuche für Kinetit sehr ungünstig ausgefallen, was Verbrauch und Kosten betrifft, und es steht dem nur der raschere Arbeitsfortschritt gegenüber. Es ist anzunehmen, dass die richtige Behandlungsweise noch nicht herausgefunden wurde, denn die Zusammensetzung des Kinetit lässt für dasselbe eine der Sprenggelatine nahe kommende Wirkung voraussetzen.

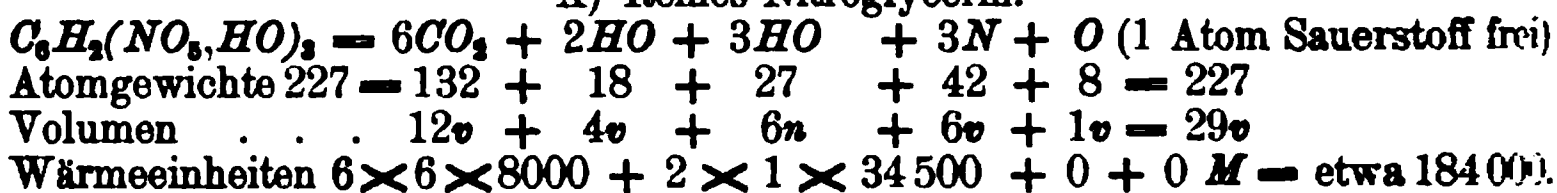
Nach Versuchen von Hay und O. Masson¹⁾ entspricht die Zusammensetzung des Nitroglycerins der Formel $C_3H_5(ONO_2)_3$. Mono- und Dinitrat finden sich nur in unvollkommen gewaschenem Nitroglycerin.

E. Roca²⁾ bespricht die wirksamste Zusammensetzung von Dynamiten und gelangt dabei zur Angabe vermeintlich neuer Dynamite mit „hydrocarburirtem Nitroglycerin“ als Basis, welche er Lithoclastite nennt und, wie es scheint, vorläufig noch in der Theorie erzeugt. Obzwar Roca also nicht Neues vorbringt, ist es doch interessant, seinem Gedankengange zu folgen, wegen der Schlüsse, welche sich dadurch für andere Dynamite ergeben. Bei Versuchen in Bleicylindern, welche Roca mit verschiedenen Dynamiten anstellte, die sämtlich 30 Proc. Nitroglycerin und einen Saugstoff aus Kohle und Natriumnitrat enthielten, fand er bemerkenswerthe Kraftunterschiede. Nachforschungen nach deren Ursache ergaben: 1) Ist der Saugstoff so zusammengesetzt, dass der Kohlenstoff als Kohlensäure verbrennt, so ergibt derselbe, mit der gleichen Menge Nitroglycerin vermischt, einen schwächeren Explosivstoff, als wenn der Kohlenstoff als Kohlenoxyd verbrennt. 2) Das Höchste an Kraft eines so gebildeten Explosivstoffes erhält man durch weitere Zugabe von so viel Kohlenstoff, um den freien Sauerstoff des Nitroglycerins ausnützen und die bei der Explosion des letzteren sich bildende Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduciren zu können. 3) Ueber diese Grenze hinaus wird die Wirkung geringer. — Roca findet nun, dass man die stärksten Dynamite erhalten müsse, wenn solche Stoffe vermieden werden, welche wieder Sauerstoff abgeben, dagegen solche beigegeben, welche reducirend wirken; zu diesen gehören Wasserstoff und Kohlenstoff. Er berechnet sodann nach den Berthelot'schen Formeln folgende Verhältnisse bei der Zersetzung durch Explosion:

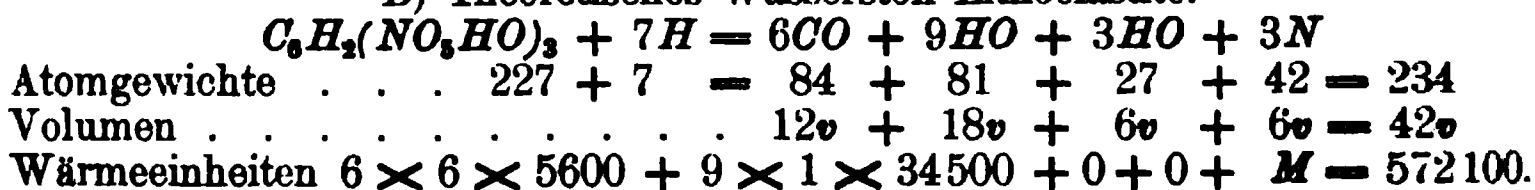
1) Monit. scient. 1885 S. 507.

2) Génie civ. 6 S. 168.

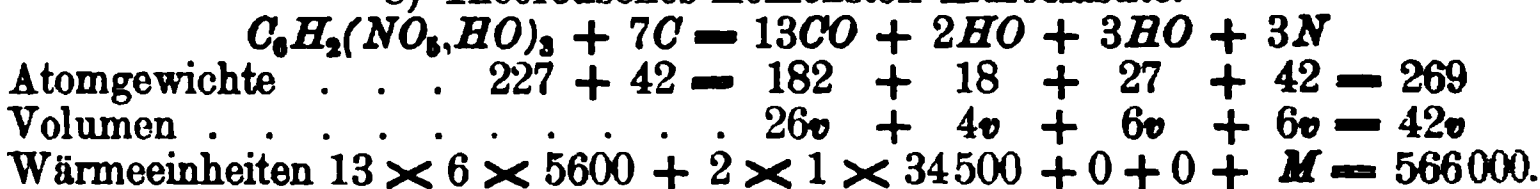
A) Reines Nitroglycerin.



B) Theoretisches Wasserstoff-Lithoclastite.



C) Theoretisches Kohlenstoff-Lithoclastite.



Es ist hierbei v als Volumeneinheit bei 0° und 760 Millim. Druck mit 5,58 Liter. M als latente Zersetzungswärme des Nitroglycerins mit 60000 Wärmeeinheiten angenommen. Für 100 Th. dieser Stoffe ergeben sich sonach folgende Zahlen:

	Volumen	Procent mehr als Nitroglycerin	Wärmeeinh.	Procent mehr als Nitroglycerin
A . .	12,77	—	184000	—
B . .	17,95	40	244600	33
C . .	15,61	22	214000	16,6

Roca erwägt, dass die Kraft eines Explosivs mit dem Gasvolumen und der Wärmemenge bei Gewichtseinheit proportional steigt, und findet sonach den Vortheil auf Seite des Lithoclastite, auf B mehr als C. Er fügt jedoch hinzu, dass die Procentzahlen, z. B. bei B $40 + 33 = 73$ Proc., nicht das Maass der Kraftsteigerung sein können, weil es in Folge des grösseren Gasvolumens und der mittleren specifischen Wärme einer grösseren Wärmemenge bedarf, um dieselbe Temperatur zu erzeugen wie bei der Explosion von reinem Nitroglycerin. — Bei der Uebersetzung dieser Erwägungen ins Praktische findet Roca jedoch Schwierigkeiten, da eine Mischung von Wasserstoff und Nitroglycerin derzeit noch nicht ausführbar, reiner Kohlenstoff aber nicht genügend saugfähig ist. Die letztere Bedingung findet er in den Körpern von der Formel $C_mH_nO_p$ gegeben, unter welche die Kohlenwasserstoffe, die Cellulose und ähnliche Stoffe sich reihen, und insbesondere die Cellulose, z. B. mit Alkalien behandeltes Holzmehl, hält Verfasser für sehr geeignete, wenngleich dieselbe viel Wasser gebunden enthält, dessen Dampf eine grosse specifische Wärme besitzt und demnach das Gasgemenge abkühlt. Diese Zusammensetzung von Dynamiten mit an Kohlenstoff reichen oder auf die Kohlensäure reducirend wirkenden Saugstoffen ist keineswegs neu und schon seit mindestens 10 Jahren im Gebrauche; ja die neueren Dynamite enthalten sämmtlich derlei Stoffe. Das Nobel'sche Neudynamit hält bekanntlich Holzmehl, allerdings auch mit Kalisalpeter vermengt, das Ditmar'sche Dualin besass — nitrirtes — Holzmehl als Saugstoff. Das früher in Eperies erzeugte Folgurit wurde aus Nitroglycerin und kohlensaurer Magnesia erzeugt, das weisse Dynamit mit Kalkguhr (kohlensaurem Kalk) hergestellt. Allerdings hatten die Fabri-

kanten früher nicht oder wenig an die chemische Wirkung ihrer Saugstoffe gedacht, weil es sich für sie in erster Linie darum handelte, überhaupt einen Saugstoff zu finden, und in der That befasst man sich erst seit Berthelot's grundlegenden Studien etwas näher mit dem Einflusse der Zusammensetzung auf die Verbrennungsgase.

Dagegen hebt O. G u t t m a n n ¹⁾ hervor, dass die Explosion nicht als reine Verbrennung anzusehen ist und dass während derselben eine Summe von Vorgängen stattfindet, die noch nicht ganz aufgeklärt ist. Zweifellos ist es, dass, im Gegensatze zu Roca's Ansicht, die Kraft einer Explosion nicht lediglich von dem entwickelten Gasvolumen und der Wärmemenge abhängt; vielmehr spielen da noch andere Umstände eine Rolle, wie z. B. das specifische Gewicht des Explosivstoffes, die Widerstandsfähigkeit des Mediums und in erster Linie die Kürze der Zeit, innerhalb welcher die Explosion erfolgt. In dieser Hinsicht hat es sich nun schon lange gezeigt, dass die Explosion um so rascher erfolgt ist, je mehr Kohlensäure die Gase enthalten und dass die Bildung von Kohlenoxyd mit einer langsamen Wirkung Hand in Hand geht. Wenngleich es also nach der einen Seite theoretisch richtig ist, dass die Verbrennung als Kohlenoxyd eine grössere Wärmemenge erzeugt, so wird diese doch dadurch zum grossen Theile aufgehoben, dass die Verbrennung langsamer erfolgt, die Gase also nicht jene hohe Spannung annehmen können, welche der grösseren Erwärmung gleich käme. Es ist diese Erfahrung bei allen Explosivstoffen gemacht worden, welche nach Roca's Ideen zusammengesetzt sind, angefangen bei den Schwarzpulver-Ersatzstoffen und endigend bei verschiedenen Dynamiten, welche alle bei zu hohem Kohlenstoffgehalte in den Explosionsgasen wohl Kohlenoxyd, aber keineswegs grössere Wirkungen lieferten. — Die Zusammensetzung von Dynamiten auf die Erzeugung von vorwiegend aus Kohlenoxyd bestehenden Gasen ist jedoch schon deshalb verfehlt, weil man in den Gruben das Kohlenoxyd unbedingt vermeiden muss. Es ist eine bekannte Thatsache, dass Dynamite, welche als Saugstoff kohlensaure Salze und Cellulose enthielten, in minder gut gelüfteten Strecken geradezu unverwendbar wurden, weil die Oerter mit Kohlenoxyd erfüllt waren und die Arbeiter unter heftigen Vergiftungserscheinungen litten. Man hat die Ursache dafür in allen möglichen Umständen gesucht und erst in neuer Zeit war Referent in der Lage darauf hinzuweisen, dass die kohlensauren Salze bei der hohen Explosionstemperatur mit der Kohle der Cellulose Kohlenoxyd ergeben müssen. Es muss deshalb ein Vorschlag, Dynamite geradenwegs auf Kohlenoxydbildung zu berechnen, jedenfalls befremden. — Aus der Eigenschaft verschiedener Stoffe, z. B. Wasser, Zink, Eisen, Kohle u. s. w., die Kohlensäure bei hoher Temperatur zu Kohlenoxyd zu verwandeln, muss es auch hergeleitet werden, dass sich in den Explosionsgasen von Nitroglycerin oder Kieselguhr-Dynamit regelmässig auch Kohlenoxyd befindet und dass die Menge des letzteren je nach dem gesprengten Stoffe

1) Dingl. polyt. Journ. 255 S. 520.

und seiner Oertlichkeit schwankt. Dieser Umstand wurde bisher noch nicht gewürdigt; es ist aber Thatsache, dass die Gase ein und desselben Dynamites in verschiedenen Gruben einen verschiedenen Grad von Athembarkeit, verschiedene Mengen von Kohlenoxyd enthalten, und es scheint zweifellos, dass Eisensteine, Kohle u. s. w. einen Theil der Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduciren.

In einem von J. Henry Kessler in Paris verfassten Büchlein veröffentlicht die Société anonyme des Poudres et Dynamites einige Mittheilungen über die in ihrer Fabrik zu Arendonck bei Turnhout in Belgien erzeugten Sprengmittel. Neben gewöhnlichem Pulver. Kieselguhr-Dynamit und Dynamit, mit wirksamer Basis je nach Verlangen. liefert diese Fabrik hauptsächlich Paléine, auf deren Herstellung Lanfrey u. Renard in Chartres ein Patent hatten. Paléine ist Strohnitrocellulose mit Nitroglycerin vermengt und wurde im J. 1882 auch in Oesterreich zur Untersuchung eingebracht; dieselbe soll gegenwärtig auch von der Deutschen Sprengstoff-Fabrik in Wahn bei Köln erzeugt werden. — Die Mittheilung der Gesellschaft sagt über Paléine, dass 5 Sorten A bis E erzeugt werden, von denen A 40 bis 50 Nitroglycerin und 60 bis 50 nitrirtes Stroh, die anderen Sorten in fallendem Verhältnisse weniger enthalten. Die Sorte A soll um $\frac{1}{3}$, B um $\frac{1}{4}$, C ein wenig stärker als 75procentiges Dynamit sein und es sind hierfür Versuche der gemischten Dynamit-Commission von Versailles mit Bleicylindern, Eisenplatten, Schienen und — bezüglich der Empfindlichkeit gegen Stoss — mit Gewehrschüssen auf kurze Entfernung angeführt, welche Versuche diese Angaben bestätigen. Die Gesellschaft verbürgt folgende 3 Haupteigenschaften der Paléine: Dieselbe schwitzt das Nitroglycerin nicht aus, sondern bleibt unter allen Umständen trocken: sie gefriert nie und ist gegen die heftigsten Stösse unempfindlich. — O. Guttman¹⁾ zeigt, dass dieses nicht der Fall sein kann.

Der Apparat zur Regenerirung der Abfallsäuren in Nitroglycerinfabriken von C. D. A. Schröder²⁾ in Dresden (*D. R. P. Nr. 32 322) erscheint wenig empfehlenswerth (vgl. J. 1884. 372).

In der Dynamitfabrik von Matagne-la-Grande (Belgien) hat am 15. April d. J. eine Explosion bei der Nachscheidung von Säuren stattgefunden, welche einem Arbeiter und auch dem Generaldirektor dieser Anlage das Leben kostete. Diese Fabrik hat früher indirekt geschieden und seit dem vorigen Jahre die noch heute in der französischen Nationalfabrik von Vonges gebräuchliche Art der unmittelbaren Scheidung eingeführt. Es werden dabei die Säuren nach der ersten Scheidung in Korbflaschen abgezogen, hier, im Freien stehend, sich selbst überlassen, nach 24 Stunden noch 300 bis 500 Grm., nach 8 bis 14 Tagen etwa 50 Grm. und nach weiteren 14 Tagen der Rest mittels Hebels abgenommen, worauf die Säuren (auf 100 Kilogramm. Beschickung etwa

1) Dingl. polyt. Journ. 255 S. 521.

2) Dingl. polyt. Journ. 256 S. 415.

75 Kilogramm von 61° B.) zur Wiederverwerthung verkauft werden. Nun wurde in Matagne häufig beobachtet, dass das Nitroglycerin auf den Säuren schwimmend gefror, ferner, dass sich am Boden der Flaschen Eisklumpen artige Gebilde absetzten, in welchem Falle das Nitroglycerin gar nicht steigt; bei Erwärmung, oft schon bei 3 bis 4°, kam dann eine grünliche, roth dampfende Flüssigkeit in die Höhe, brannte häufig und zersprengte die Flaschen. Selbst bei versandtfertigen, also bereits verschlossenen Flaschen kamen noch oft Sprengölaugen an die Oberfläche und Flaschenbrüche waren insbesondere dann häufiger, wenn der Klumpen sich löste. Als nun ein Arbeiter damit beschäftigt war, Nitroglycerin aus solchen Korbflaschen abzuheben, sah er die Strohummhüllung einer solchen und bald darauf von etwa 20 anderen Flaschen brennen, liess seinen Topf mit Nitroglycerin stehen, rannte um Hilfe und ging trotz Warnung wieder zu den Flaschen: unmittelbar darauf explodirten etwa 40 davon und durch die ausgeflossenen Säuren entzündeten sich und detonirten dann die Flaschen eine um die andere. Trotzdem nun schon ein Arbeiter getödtet wurde, war der Generaldirektor der Fabrik so unvorsichtig — unbekannt aus welchem Grunde — eine solche Flasche umzulegen, worauf auch diese losging und ihn tödtlich verletzte. — Es scheint zweifellos, dass diese ganze Art der unmittelbaren Scheidung verfehlt ist, und es steht dem nicht entgegen, dass die Fabrik von Vonges schon Jahre hindurch so arbeitet; hat ja doch die Fabrik in Pembrey (Wales) das von Boutmy und Faucher in Vonges eingeführte Verfahren auch aufgeben müssen, weil die Möglichkeit einer Explosion grösser ist. Stets ist es gefährlich, das Nitroglycerin längere Zeit mit concentrirten Säuren in Berührung zu lassen, weil es sich darin theilweise löst und die immer vorhandene Untersalpetersäure leicht aufnimmt, wodurch selbst bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung eintritt. Es können möglicherweise die mit dem Gefrieren und Aufthauen von Nitroglycerin verbundenen Wärmevorgänge beschleunigend auf die Zersetzung einwirken. Auch die beobachteten Eisklumpen artigen Gebilde tragen offenbar zur Zersetzung bei: Gefrorene Säuren können sie nicht sein (Gefrierpunkt der Salpetersäure — 40°, der Schwefelsäure — 34°), dagegen aber Kammerkryalle, wie sie sich bei Einwirkung von Untersalpetersäure auf Schwefelsäure entwickeln und unter stürmischer Gasentwicklung wieder zersetzen. Unbedingt schlecht ist es, eine solche Nachscheidung in breitbauchigen enghalsigen Korbflaschen vorzunehmen, welche den Dämpfen wenig Ausgang lassen. — Allen diesen Uebelständen begegnet man durch die in den Nobel'schen Fabriken übliche unmittelbare Scheidung, wobei in 1 bis 2 Stunden und bei 12 bis 15° Wärme der grösste Theil des Nitroglycerins in die Höhe steigt, die Trennungsschicht jedoch nicht abgehoben wird, sondern mit den Säuren in passende Gefässe kommt, in welche sodann Wasser bis zur erreichten Verdünnung auf etwa 36° B. fliessen gelassen wird; auch kann dies durch Einleiten von Wasserdampf in einen mit Kiesstücken gefüllten Glover-

thum geschehen. Hierbei findet nun unter starkem Aufschäumen und Dampfentwicklung eine allmähliche Zersetzung des Nitroglycerins statt und das etwa unzersetzte Nitroglycerin sinkt leicht zu Boden. Es werden auf diesem Wege wohl geringerwerthige Abfallsäuren gewonnen; jedoch ist die Gefahr bedeutend herabgemindert.

F. J e n s s e n¹⁾ bespricht die Ursachen der Explosionen bei der Erzeugung hochexplosiver Stoffe. Derselbe betont, dass in den J. 1869 bis 1872 wohl viele Explosionen in derlei Fabriken vorkamen, dass aber in den letzten 12 Jahren dieselben nur selten sich ereignen. In den meisten Fällen sei die Ursache entweder unzweckmässige Construction und verfehlte Anordnung der Fabrik und der Einrichtungen, oder Mangel an Sorgfalt der Arbeiter, oder endlich Böswilligkeit. J e n s s e n findet, dass die Herstellung von Nitroglycerin in grossen Apparaten, wie es N o b e l thut, vortheilhafter ist als nach der M o w b r a y'schen Methode in vielen kleinen Gefässen, weil zu ersterer Art nur ein, allerdings sehr verlässlicher, Arbeiter nothwendig sei. J e n s s e n hat die beiden Methoden in der Weise vereinigt, dass er zwei Apparate, jeden mit 1016 Kilogramm. (1 Tonne engl.) Nitroglycerinfassung, neben einander stellt, welche beide von einem Manne bedient werden können. Das Gemenge von Glycerin und Säuren muss fleissig gerührt werden; denn wenn das Glycerin auf der Säure schwimmt, so kann es durch rasche Oxydation Feuer fangen. Nur sofortiges Absperren des Glycerinzufusses und verstärktes Rühren, im Nothfalle rasches Entleeren in kaltes Wasser können der stürmischen Entwicklung von Untersalpetersäure vorbeugen. Die letzte hierdurch hervorgerufene Explosion in den N o b e l'schen Fabriken fand im J. 1872 statt; seitdem haben die genannten Mittel stets geholfen, trotzdem häufig Zersetzungen im Apparate vorkamen. Bei der sogen. direkten Scheidung, wo, um die Säure zu gewinnen, das Nitrirgemenge absitzen gelassen wird, ist stets Explosionsgefahr vorhanden. — Gewöhnlich wird der Inhalt des Apparates aber in ein grosses, mit Wasser gefülltes Gefäss abgelassen und es ist keine Gefahr zu befürchten, wenn man das Nitroglycerin so kurz als möglich im ersten Wasser lässt und alsbald in ein zweites gibt, wo die Waschung und Neutralisation beendet werden kann. Saures Nitroglycerin soll nie über Nacht stehen bleiben. Die Ablaufleitungen sollen so weit als möglich von Wärmeleitungen entfernt gehalten werden, da geringe Theile von Nitroglycerin stets in den Röhren bleiben und durch andauernde Wärme leicht zersetzt werden können. Leckungen sind sorgfältig zu vermeiden; Nitroglycerinhähne müssen leicht und ohne Reibung sich drehen lassen. Die Waschwässer, welche — theils fein vertheilt, theils an Unreinigkeiten gehängt — kleine Nitroglycerintropfen enthalten können, sollen durch Thon- oder Bleirohre möglichst unmittelbar in fliessendes Wasser geleitet werden. Hölzerne Leitungen sind gegen Sonnenstrahlen wohl zu schützen. In einer Fabrik flossen diese

1) Transact. of the technic. Soc. of the Pacific Coast 1884 Nr. 5.

Wasser über ein sandiges Ufer dem Flusse zu und an einem heissen Sommertage erfolgte an diesem Ufer eine heftige Explosion. In einer anderen Fabrik flossen die Waschwässer durch einen in felsigem Boden angelegten Graben und, als man bemerkte, dass der Felsen klüftig sei und in den Spalten Nitroglycerin sich angesammelt habe, dessen Herausnahme schwierig und gefahrvoll war, entschloss man sich, den Graben anzulassen, die klüftige Stelle aber stets unter Wasser zu halten; nach einigen Jahren jedoch schlug während eines heftigen Gewitters der Blitz in den Graben und die darauf folgende Explosion richtete bedeutenden Schaden an. — In den Mischräumen ist wenig Gefahr; nur wenn der Saugstoff nach dem Trocknen zu warm verwendet wird, kann Zersetzung eintreten. Die Heizröhren sollen gut umhüllt und häufig gereinigt werden, damit der beim Mischen umherfliegende Staub nicht auf denselben liegen bleibe, was besonders bei der immer häufiger werden- den Verwendung von Nitrocellulose nothwendig ist. Selbstverständlich sind die Oefen für die Heizungen von den Gebäuden entfernt zu halten. — Bei den gebräuchlichen Patronenpressen sind einige Unglücksfälle dadurch vorgekommen, dass der Stempel in dem Trichter nicht genau geführt war und sich an den Wandungen rieb. Zur Vermeidung solcher Unglücksfälle werden die Stempel neuestens aus Bein hergestellt. Bei der Erzeugung von Patronen aus der Sprenggelatine und dem Gelatinedynamit mit einer neuartigen Maschine (nach Art der bekannten Thonschneider angeordnete Schraube) ist bisher kein Unglücksfall vorgekommen und bei einiger Sorgfalt auch keiner zu befürchten. Es ist natürlich, dass sowohl im Misch- wie im Verpackungsraume metallene Werkzeuge nicht verwendet werden, oder an den Wänden hängen sollen. Die Fenster sollen durch Rollvorhänge gegen unmittelbare Sonnenstrahlen geschützt sein. Reinlichkeit und Genauigkeit sind überhaupt die Vorbedingungen für die Sicherheit und können nicht genug geschätzt werden. — Bei aller Vollkommenheit der Einrichtungen ist es nothwendig, dass die Arbeiter stets sorgfältig überwacht werden. Die häufig verschieden beantwortete Frage, ob man Arbeiter so lange als möglich halten, oder häufig wechseln solle, beantwortet J e n s s e n dahin, dass verlässliche Leute zu behalten, die anderen häufig zu wechseln sind; bei der Erzeugung von Nitroglycerin und bei der Neutralisation bedarf es lang geübter Leute, in den anderen Abtheilungen erfahrener Vorarbeiter, welche neue Leute niemals allein arbeiten lassen dürfen. Gegen Böswilligkeit gibt es keinen anderen Schutz als sorgfältige Ueberwachung; von Nutzen ist die in Oesterreich, der Schweiz u. s. w. getroffene Anordnung, dass die Arbeiter nur in ihre eigene Werkstätte Zutritt haben.

Die französische Explosivstoff-Commission hat mit Rücksicht auf gewisse Vorstellungen, welche im Interesse der durch das Widerstreben der verschiedenen Transportunternehmer gefährdeten Ausfuhr von Pulver und Jagdmunition erhoben wurden, eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um darzuthun, in wie weit eine Gefahr

bei solchen Versendungen vorhanden sei ¹⁾. Bei den Versuchen wurden alle während der Fortschaffung zu Land oder zur See nur irgendwie denkbaren Fälle nachgeahmt. Man liess insbesondere Kisten in einen Schacht von 12 Meter Tiefe fallen, liess ein Gewicht von 300 Kilogr. bei gewöhnlicher und bei einer Temperatur von 100° aus 5 Meter Höhe auf die Kiste fallen, liess in denselben Patronen detoniren, brannte die Kisten an u. s. w. Die Commission erklärte als Ergebniss, dass die nachfolgenden Munitionskörper in der That vollkommene Sicherheit bieten, nämlich, dass die Explosion eines dieser Munitionskörper nicht auch die Massenexplosion der anderen in derselben Kiste verpackten hervorrufen könne: Zündhütchen in Weissblechbüchsen, geladen mit 65 Th. Knallquecksilber und 35 Th. Kalisalpete; Zündhütchen in Pappschachteln, geladen mit dem Gaupillat'schen Knallsatze (Mischung von metallischen Chlor- und Schwefelcyanverbindungen); Flobert'sche Kapseln in Blechbüchsen, geladen mit 2 Th. Knallquecksilber, 1 Th. Kalisalpete, 1 Th. Schwefelantimon; Zündpillen für Centralzündpatronen in Pappschachteln; Patronen für kleine Kaliber, System Gaupillat, in Pappschachteln; Revolverpatronen beider Systeme in Blech- oder Pappumhüllung; Jagdpatronen beider Systeme; Gewehr-Metallpatronen aller Art. Die Commission folgert daraus, dass es gar keinen Anstand haben könne, diese Munitionskörper mit Eisenbahn-Güterzügen, Fuhrwerken (einschliesslich Personenwagen), auf Kanälen, Segel- oder Dampfschiffen (auch Auswandererschiffen) zu befördern. Auch die Beförderung als Eilgut auf Eisenbahnen wäre zu gestatten, wenn die Flobert'schen Kapseln und die Revolverpatronen (mit Kugel) in Kisten von höchstens 5 Kilogr. Rohgewicht, die Zündhütchen mit höchstens 2,5 Kilogr. Rohgewicht aufgegeben werden. Bezüglich der Sprengkapseln ist auch diese Commission (gleichwie die englische und österreichische) nicht der Meinung, dass sie unter die Sicherheitsmunition zu rechnen seien.

Im Hafen von Larne (Grossbritannien) stand ein alter Schooner „Essequibo“, welcher früher als Dynamitmagazin diente und seit 1876 als herrenloses Gut umhertrieb. Derselbe war zur Zeit seiner Benutzung häufig von Sturzwellen überfluthet und einmal ganz mit Wasser gefüllt worden und der betreffende Besitzer wusste, dass der Kielraum und die Zwischenräume zwischen den Spanten mit Nitroglycerin getränkt waren. Es schien wahrscheinlich, dass fast alles Nitroglycerin mit der Zeit aus dem Schiffe herausgewaschen wurde; allein es blieb doch noch darin, denn als 2 Arbeiter die Metallbestandtheile dieses herrenlosen Schiffes für sich verwerthen und ein ans Land gebrachtes Pumpenrohr mit dem Hammer zerkleinern wollten, explodirte dieses und tödtete die Leute. Es mag dieser Fall als Warnung dafür dienen, dass es nicht genügt, wenn die staatlichen Vorschriften die behördliche Bewilligung für die Errichtung von Explosivstoff-Lagerräumen vorschreiben, sondern

1) Bullet. Soc. d'Encourag. 12 S. 26.

dass auch die Auflassung solcher erst dann erfolgen dürfe, wenn sachverständige Organe deren Ungefährlichkeit für andere Zwecke zweifellos feststellen ¹⁾).

In einer ausländischen Dynamitfabrik, in welcher man Badschwämme zum Reinigen der Nitroglycerin Gefässe benutzt, ist es Regel, derlei Schwämme nach dem Gebrauche in lauem Wasser und sodann in einer schwachen Sodalösung auszuwaschen und schliesslich zu trocknen. Ein Arbeiter unterliess nun jüngst die Reinigung eines Schwammes, legte denselben neben ein Gefäss mit Nitroglycerin; plötzlich entzündete sich der Schwamm und brannte mit lebhafter, hoher und heller Flamme ab. Das Nitroglycerin wurde durch die Geistesgegenwart eines anderen Arbeiters unwirksam gemacht, indem derselbe rasch einen Kübel Wasser darüber goss. In einer anderen Fabrik werden diese Schwämme auf einem Drahtnetze bei 25° getrocknet und dabei sind wiederholt Schwämme verbrannt und sogar explodirt. O. G u t t m a n n ²⁾ empfiehlt daher, solche Schwämme in Sodalösung auszukochen, auszupressen und erst dann zu trocknen.

J. H. Robertson (Am. P. Nr. 307 989) empfiehlt als Sprengstoff ein Gemenge von Nitroglycerin und trockenem schwefelsaurem Natrium.

R. W. Warren (Am. P. Nr. 323 088) mischt zur Herstellung von Dynamit Nitroglycerin, Natronsalpeter, Torf und Kalkhydrat.

J. Lauer in Wien (*D. R. P. Nr. 30 242) construirte einen Apparat zum Sprengen unter Wasser mittels freiaufgelegter Ladungen ³⁾).

„Zur Schlagwetter-Frage“ betitelt ist eine Flugschrift von Isidor Trauzl. Verfasser erklärt, dass nur drei Fälle denkbar sind, in welchen ein Sprengschuss Anlass zu einer Grubenexplosion geben kann und zwar: 1) die Zündung ist Ursache; 2) es werden Flammen bis an Orte geführt, wo explosive Gase vorhanden sind; 3) die Lufterschütterung drängt oder saugt die Flamme der Sicherheitslampe nach aussen. Bezüglich des ersten Falles räth Trauzl als sichere Abhilfe die auch sonst vortheilhafte elektrische Zündung an. In dem zweiten Falle muss die Flamme vor Ort getragen werden; denn wenn auch im Gesteine selbst sogen. Bläsegase vorkommen, so enthalten sie doch mindestens 75 Proc. Grubengas, während die Wetter mindestens 6 Th. Luft auf 1 Th. Grubengas haben müssen, wenn sie explosibel sein sollen. Trauzl erörtert nun ausführlich, dass langsam brennende Pulver durch Lassen, vorzeitiges Hereinbrechen des Gesteines u. dgl. ganz gut die Flamme nach aussen tragen können, während gewöhnliche Dynamitladungen in $\frac{1}{15000}$ Sekunde (Pulver in $\frac{1}{30}$) explodiren. Wird also eine Dynamitladung gut besetzt und elektrisch abgefeuert, so ist eine Entzündung der in der Strecke befindlichen Gase nahezu vollständig ausge-

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 256 S. 413.

2) Dingl. polyt. Journ. 255 S. 525.

3) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 255 S. *518.

schlossen. Gegen das Durchschlagen der Flamme aus den Lampen gibt es der Hilfsmittel genug. Trauzl warnt vor übertriebener Aengstlichkeit gegenüber der Sprengarbeit. Eine Untersuchung in Schweden hat ergeben, dass bloss durch Anwendung von Dynamit statt Pulver jährlich 1500 Menschen weniger beschäftigt werden; es finden dadurch alljährlich viele Hunderte von Verunglückungen in der Grube weniger statt und die Untersagung der Sprengarbeit würde nicht nur eine riesige Vermehrung der Arbeitskräfte erforderlich machen, sondern auch, wenn in einzelnen Staaten durchgeführt, manche bergmännische Industrie geradezu ausser Wettbewerb bringen.

Es sei hier noch daran erinnert, dass Guibal zum Schutze gegen schlagende Wetter die Bohrlöcher mit Wasser besetzte, und dass Smethurst und Abel schon im J. 1871 in dieser Richtung Versuche machten und später um die Dynamitpatrone einen mit Wasser gefüllten Mantel gaben, welcher explosible Gasgemenge vor Entzündung schützte, während dies bei einer ähnlich hergestellten Pulverpatrone nicht der Fall war. Dagegen zeugen neuere Versuche ¹⁾, dass dieser Wasserbesatz keineswegs zuverlässig ist.

Die preussische Schlagwettercommission hat in Schlagwettern, Kohlenstaublufte u. dgl. eingehende Versuche mit verschiedenen Sprengmitteln angestellt. Mit Kohlenstaub erfüllte Luft konnte, bei Abwesenheit von Grubengas, durch Dynamit Nr. 1 niemals entzündet werden. Enthielten die Wetter 5 Proc. Grubengas, so war gleichfalls Entzündung nicht zu erzielen, ebenso wenig bei 6 Proc.; bei 7 Proc. gelang es schon manchmal, über 8 Proc. erfolgte die Entzündung fast regelmässig.

Zur Umlegung bezieh. Sprengung von Schornsteinen. Am 9. und 11. Oktober d. J. sind 6 Schornsteine des zur Bebauung mit Wohnhäusern bestimmten früheren Fabrik-Grundstückes der Firma Kunheim u. Comp. in Berlin an der Bergmannsstrasse durch Mannschaften des Garde-Pionier-Bataillons mittels Schiessbaumwolle niedergelegt worden. Die Sprengung des grössten unter diesen Schornsteinen, der bei etwa 44 Meter Höhe 9 Meter unteren Durchmesser und 0,63 Meter lichte Weite hatte, erfolgte in nachstehender Weise. Der Bau war mit 5 Ladungen von zusammen 23 Kilogramm Schiessbaumwolle versehen worden, von denen 3 auf der von der Stadt abgewendeten Seite, je einer auf den anstossenden Seiten angebracht worden waren. Man hatte damit unter allen Umständen einen Sturz des Schornsteines nach der Stadtseite verhüten wollen; nachdem jedoch die mittels Leitung von einer magneto-elektrischen Maschine aus bewirkte Zündung erfolgt war, brach derselbe mit einem kurzen dumpfen Knalle fast senkrecht in sich zusammen, da die eigenthümliche Wirkung der Schiessbaumwolle die Sockelwände gleichzeitig nach auswärts gedrückt hatte. Beim Zusammen-

1) Glückauf 1883 Nr. 90; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 766.

brechen hatte sich der Zusammenhang des Mauerwerkes vollständig gelöst; der Mörtel war zerstäubt, während die einzelnen Ziegel fast unverseht erhalten geblieben waren. — Etwas anders gestaltete sich der Vorgang bei Sprengung eines kleineren, nur mit 9 Kilogrm. Schiessbaumwolle geladenen Schornsteines. Derselbe neigte sich nach Zündung der Ladung etwas zur Seite und brach dann in der Mitte derart auseinander, dass der untere Theil etwas seitlich, der obere dagegen wiederum nahezu senkrecht zusammenstürzte; auch hierbei blieben die einzelnen Ziegel fast sämtlich unverseht. Bei Sprengung eines dritten Schornsteines kippte der obere Theil des in der Mitte gebrochenen Schaftes um, so dass die Spitze zunächst die Erde berührte. Durchweg blieb die Wirkung des Sprengmaterials jedoch auf eine kurze Entfernung beschränkt, so dass eine Gefährdung der Umgegend völlig ausgeschlossen war.

Die Felsensprengung in der Hellgateeinfahrt zum New-Yorker Hafen hat am 10. Oct. 1885 Vormittags 11 Uhr stattgefunden. Die Vorbereitungsarbeiten haben 9 Jahre in Anspruch genommen. Der Felsen war durchweg mit Strecken durchquert. In den dadurch gebildeten Pfeilern waren Sprenglöcher angebracht. Mit der Ladung dieser Bohrlöcher wurde im Juli 1884 begonnen. Es sind dabei im Ganzen 45 000 Patronen mit kupfernen Hülsen verwendet worden. Insgesamt sollen 130 000 Kilogrm. Dynamit verwendet sein. Die Zündung wurde von der Küste von Long-Island aus mittels Elektrizität bewerkstelligt. Die Sprengung soll nach den bis jetzt vorliegenden Nachrichten vollständig gelungen sein. Die Erschütterungen bei der Explosion sollen am Ufer nur im geringen Maasse wahrgenommen, dagegen in New-York und einer Entfernung von mehreren Meilen verspürt sein. Engeheure Wassermengen nebst Steinen und Holz sind dabei auf etwa 50 Meter in die Höhe geschleudert, doch ist irgend welcher Schaden nicht angerichtet worden.

P. Berthelot¹⁾ führte Versuche aus über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verpuffung in Sprengstoffen. Diese wurden in dünne Röhrchen aus Blei, Zinn und Metall von 1 bis 2 Millimeter innerer Lichte und 100 bis 200 Meter Länge geladen und die Explosionsgeschwindigkeit zum Theile mit den Chronographen von Sébert und Le Boulengé, meist aber mit dem Sébert'schen sog. Velocimeter gemessen, indem um die Röhrchen in passenden Abständen Drähte gewickelt waren, durch welche selbstständige elektrische Ströme gingen und zum bekannten Stimmgabel-Schreibapparate führten. Es ergab sich, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit mit dem Durchmesser der Ladung, mit der Dichte des Explosivstoffes und auch mit der Natur der Umhüllung (bei Zinn grösser wie bei Blei) wächst. Nitroglycerin in engen Röhrchen (3 Millim. im Lichten) ist bei 20° Wärme gar nicht, bei 14° nur theilweise und erst bei 18° (nach Aussetzung in die Sonne) zur Explosion zu bringen. Die Form der Umhüllung (gekrümmt oder

1) Compt. rend. 100 S. 314; Rev. industr. 1885 S. 188.

rechtwinkelig) hat auf die Geschwindigkeit keinen Einfluss. Im Mittel wurde die sekundliche Geschwindigkeit gefunden im Meter für: Gepresste Schiesswolle in Bleiröhrchen 5200 Meter, in Zinnröhrchen 5916 Meter. Gekörnte Schiesswolle 4770 Meter. Stärke-Pulver 4885 Meter. Nitromannit 6908 Meter. Nitroglycerin 1078 Meter. Dynamit Nr. 1 von Vonges 2668 Meter. Panclastite 4685 Meter. Die Geschwindigkeit ist am Beginne der Explosion kleiner; in Abständen von 25 zu 25 Meter bei einer Länge von 100 Meter gemessen, ergab gepresste Schiesswolle von 4661 bis 5980 Meter Geschwindigkeit in der Sekunde.

Der Kraftmesser von Guttman (vgl. J. 1883. 411) wurde durch die Sächsischen Pulverfabriken in Bautzen geprüft, wobei sich nach Verbrauch von über 200 Bleistopfen herausstellte, dass die Verlängerung derselben beeinträchtigt wird durch die von langsamerer oder schnellerer Entwicklung der Pulvergase bedingte Stauchung des Bleies, so dass genau übereinstimmende Endzahlen nicht erzielt wurden. Anders verhält es sich mit dem durch die Bleistopfen luftdicht abgeschlossenen Raume, welcher im Inneren des Laufes durch die Ausdehnung der erzeugten Gase an Stelle des Pulvers entsteht. Dieser Raum ergab übereinstimmende Zahlen und ist allein maassgebend für die Ausdehnung der Pulvergase, also für die absolute Kraft des erprobten Pulvers. Ermittelt wird der Raum, indem man die Länge der noch im Laufe befindlichen Enden, der Bleistopfen, der 4 Pappdichtungen und der Stahlstopfen zusammenzieht und von der Länge des Laufes in Abzug bringt. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass bei Pulversorten mit verschiedenem specifischem Gewichte, bei einer Ladung von 15 Grm. Raumunterschiede des Pulvers bis zu 1 Millim. entstehen; auch bleiben bei geringeren Pulversorten mehr Rückstände übrig, deren Raum sich jedoch schwieriger feststellen lässt. Ein sehr schnell brennendes Schiesspulver Nr. 10 ergab beispielsweise eine Verlängerung des abgeschossenen Bleistopfens um 62 Millim., während Probe Nr. 15 ein stark körniges Schiesspulver mit langsamer Gasentwicklung den Bleistopfen nur um 43 Millim. ausdehnte. Der erzeugte Gasraum lieferte ein von obiger Feststellung ganz abweichendes Ergebniss, indem der erzeugte Gasraum bei dem schnell brennenden Pulver 59 Millim., bei dem langsamer brennenden Pulver dagegen 57 Millim., also nur zwei Millim. weniger betrug¹⁾. — Versuche mit dem Trauzl'schen Bleicylinder (vgl. J. 1883. 407) ergaben trotz grösster Sorgfalt wegen der unvermeidlichen Gasentwicklung durch die Bohrung des Bleistopfens nicht die gehoffte vollständige Uebereinstimmung, so dass bei Fortsetzung der Sprengversuche Cylinder eingeführt wurden, welchen eine Länge von 500 Millim. und ein Durchmesser von 100 Millim. gegeben wurde. Das Bohrloch erhielt 450 Millim. Tiefe und 20 Millim. Weite. Der zu prüfende brisante Sprengstoff wurde mit Zündkapsel und Zündschnur versehen, in den Cylinder versenkt und das Bohrloch, ohne jede Verkeilung, einfach mit

1) Dingl. polyt. Journ. 257 S. 295.

Sand, Lehm oder Wasser ausgefüllt. Auf diese Art wurden endlich, besonders bei einfachem Wasserbesatze, übereinstimmende Zahlen erzielt. Die Sprengversuche wurden hauptsächlich deshalb ausgeführt, um die Kraft eines von den Sächsischen Pulverfabriken hergestellten brisanten Sprengmaterials, des aus Salpeter und nitrificirter Cellulose hergestellten sogen. „Bautzner Sprengstoffes“ festzustellen. Die gefundenen Erweiterungen des Bohrloches betrugen bei:

75proc. Nobel'schem Dynamit	880 Kubikcentim. bezieh.	100 Proc.
Sprenggelatine	1490	170
Gelatine-Dynamit	1260	143
Bautzner Sprengstoff	700	80

Um bei den Proben mit den Trauzl'schen Bleicylindern volle Uebereinstimmung zu erreichen, ist erforderlich, eine grössere Anzahl Bleicylinder gleichzeitig mit der grössten Sorgfalt aus ein und demselben Blei zu giessen, wodurch die Proben immerhin etwas kostspielig und zeitraubend werden. Wünschenswerth wäre es daher, wenn der einfach zu handhabende Guttmann'sche Kraftmesser in verstärkter Form im Stande wäre, der Gewalt der brisanten Sprengstoffe andauernd Widerstand zu leisten.

Nach dem Berichte der englischen Explosivstoff-Inspectoren (vgl. J. 1884. 384) bestanden zu Ende des J. 1884 in England (ausser den Spielzeug-Feuerwerk-Laboratorien) 107 Fabriken für Explosivstoffe; 4 waren neu hinzugekommen, eine hat zu bestehen aufgehört, der Zuwachs beträgt sonach 3. Der Stand der Spielzeug-Feuerwerkfabriken ist 13 geblieben. Eingeführt wurden: 344 526 Kilogramm. Pulver (— 238 441), 492 154 Kilogramm. Dynamit (— 379 053), 4636 Kilogramm. Knallquecksilber (+ 9), 2933 Kilogramm. Sprengkapseln (— 3839). Von Pulver wurden 7 259 015 Kilogramm. (— 34 343) ausgeführt. Die 3 Inspectoren haben 1577 Besuche gemacht, der Chemiker Dupré 246 Analysen ausgeführt; in 12 Fällen mussten die Inspectoren, in 27 die Ortsbehörden strafweise vorgehen. Insgesamt fanden 144 Unglücksfälle (— 28) statt, welche mit 51 Tödtungen (+ 12) und 138 Verletzungen (+ 29) verbunden waren. Von diesen ereigneten sich beim Versandt keine Unglücksfälle, bei:

	Erzeugung.	Aufbewahrung.	Gebrauch u. dgl.	Summe
Schiesspulver	28	1	36	65
Dynamit	1	—	17	18
Schiesswolle	2	—	3	5
Knallquecksilber	2	—	1	3
Munition	31	—	9	40
Feuerwerkskörper	3	1	8	12
Verschiedene Stoffe	—	—	1	1

Neu concessionirt wurden: Dynamit 1 S, identisch mit dem Kieselguhr-Dynamite, und Cooppals Pulver, nitrirter Holzstoff mit Zusatz von Salpeter und Stärke, beide nur zur Einfuhr. Sprenggelatine und Gelatine-Dynamit sind nun endgültig concessio-

nirt. Die Erzeugung von Espir's Pulver und von Asphaline wurde aufgelassen. Von den 28 Unglücksfällen in Schiesspulverfabriken waren 23 Explosionen in Kollermühlen, wobei nur ein Mann verletzt wurde¹⁾.

Magnesium-, Calcium-, Baryum- und Strontiumverbindungen.

Die Kaliwerke Aschersleben, Gewerkschaft in Aschersleben, (D. R. P. Nr. 32 338), trocknen das krystallisirte Chlormagnesium, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, im luftverdünnten Raume, um hierdurch die Zersetzung des Chlormagnesiums zu verhüten. Das Trocknen geschieht anfangs ohne Wärmezufuhr, wobei das nicht gebundene Wasser verdunstet und das Material so weit vorgetrocknet wird, dass die Krystalle nicht mehr aneinander haften. Sodann wird dem Gefässe in irgend einer Weise Wärme von aussen zugeführt und zwar nur so viel, dass die Masse nicht anfängt zu schmelzen. Die Temperatur, auf welche die Masse gebracht werden muss, ist zum Beginne des Processes eine niedrige und wird dieselbe allmählich mit fortschreitender Entwässerung bis zum Siedepunkte des Wassers erhöht. Wollte man die Temperatur höher wählen oder von Anfang an rascher steigern, so würde eine Zersetzung des Chlormagnesiums stattfinden, was auf alle Fälle zu vermeiden ist. Das so erhaltene Chlormagnesium kann beinahe ganz wasserfrei gemacht werden, so dass dasselbe beim Erhitzen sofort concentrirte Salzsäuredämpfe entwickelt.

Th. Schlösing²⁾ empfiehlt aus Meerwasser durch Kalk Magnesia zu fällen und diese zur Herstellung feuerfester Steine zu verwenden. Ein Theil der gefällten Magnesia wird auf Weissglut erhitzt, mit 25 Proc. auf Rothglut gebrachter Magnesia gemischt, unter einem Drucke von 100 Atm. in Formen gepresst und geglüht.

Nach R. Engel³⁾ beträgt die Löslichkeit des kohlensauren Magnesiums in kohlenhaltigem Wasser bestimmt:

Drucke x	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	6
Gelöste Menge y	20.5	26.5	31.0	34.2	36.4	39	42.8	50.6

In der früher gegebenen Gleichung $x^m = ky$ ist $m = 0.370$; Schlösing fand für CaCO_3 und BaCO_3 $m = 0.378$ und 0.380 , also nahe denselben Werth. — Ferner hat sich bei atmosphärischem Druck bei den Temperaturen t die Löslichkeit y ergeben:

t	3.5	12	18	22	30	40	50
y	35.6	26.5	22.1	20.0	15.8	11.8	9.5

O. Knöfler⁴⁾ bespricht die massanalytische Bestimmung der Erdalkalien. Nachdem der zu untersuchenden Lösung Phenolphthaleïn-Methylorange (je 1 Th. in 250 Th. Alkohol) zugegeben, wird

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 255 S. 341.

2) Compt. rend. 101 S. 131; Rev. univers. 1885 S. 433; Bullet. d'Encourag. 12 S. 417.

3) Compt. rend. 100 S. 444; Bullet. Soc. chim. 44 S. 355.

4) Annal. der Chemie 230 S. 345.

dieselbe mit Salzsäure versetzt bis zur eben sauren Reaction (Rothfärbung des Methylorange) und zum Kochen erhitzt, bei Anwesenheit von Kohlensäure bis diese ausgetrieben ist. Sodann lässt man $\frac{1}{5}$ -Normal-Natriumcarbonatlösung zufließen; die anfangs eintretende alkalische Reaction verschwindet bei Baryum- und Strontiumsalzen sofort; etwas langsamer, doch auch nach wenigen Sekunden bei Calciumsalzen. Sobald eine schwache Rosafärbung bleibt, gibt man noch 1 Kubikcentim. der Soda-lösung zu, filtrirt die nun tiefroth gefärbte Flüssigkeit durch ein nasses Faltenfilter und wäscht einmal mit Wasser aus. Das Filtrat wird sofort mit $\frac{1}{5}$ -Normalsäure zurücktitirt auf Methylorangereaction. Die Filtration ist bei Anwendung eines guten Filters in 1 bis 2 Minuten beendet, einmaliges Auswaschen genügt, da ja nur etwa 1 bis 2 Kubikcentim. $\frac{1}{5}$ -Carbonatlösung Ueberschuss vorhanden sind. Die Endreaction mit Methylorange ist besonders bei einiger Uebung sehr scharf zu erkennen; Aufkochen ist nicht nöthig, da die Kohlensäure auf Methylorange nicht wirkt. Das Volum der angewandten Natriumcarbonatlösung, nach Abzug der gebrauchten Säure, entspricht der Menge des vorhanden gewesenenen Erdalkalis. Gegenwart von Chlorammonium stört die Reaction. Magnesia wird durch kohlensäurefreie Natronlauge gefällt. — Zur Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure wird die mit Phenolphthaleïn-Methylorange und mit $\frac{1}{5}$ -Normal-Salzsäure bis eben zur sauren Reaction versetzte Lösung aufgeköcht und mit einigen Zehntel-Kubikcentimetern $\frac{1}{5}$ -normal-kohlensaurem Natron versetzt, dadurch muss eine deutlich alkalische Reaction entstehen (andernfalls ist Kohlensäure vorhanden, welche weggekocht wird). Nun lässt man unter Umschwenken $\frac{1}{5}$ -Normal-Chlorbaryumlösung zufließen; solange noch Schwefelsäure in Lösung ist, bindet diese das Baryum, sobald sie aber ausgefällt, setzt sich weiter hinzukommendes Chlorbaryum mit dem kohlensauren Natron um und die alkalische Reaction verschwindet. Nun ist allerdings der Punkt der Entfärbung nicht so scharf zu erkennen, dass man direkt aus der Menge der verbrauchten Chlorbaryumlösung die Schwefelsäure berechnen kann (für manche praktischen Zwecke dürfte dies vielleicht doch genügen), doch man hat so ein Maass für die Menge des zu verwendenden Chlorbaryums; man setzt von letzterem noch etwa 1 Kubikcentim. zu, kocht nochmals auf und gibt, ohne zu filtriren, wieder $\frac{1}{5}$ - Na_2CO_3 zu, bis zur alkalischen Reaction, wie bei der Erdalkalimetrie. Darauf bringt man auf ein Faltenfilter und wäscht einmal mit Wasser aus, das Filtrat wird mit $\frac{1}{5}$ -Salzsäure zurücktitirt. Die verbrauchten Kubikcentimeter BaCl_2 + Säure vermindert um die insgesamt verwandten Kubikcentimeter $\frac{1}{5}$ - Na_2CO_3 mit 0,008 multiplicirt geben sofort Gramm SO_3 . Das Filtrat darf weder mit Chlorbaryum noch mit Schwefelsäure eine Trübung geben.

Nach einer Mittheilung ¹⁾ wird die Löslichkeit des Kalkes in Wasser um so geringer, je länger die Berührung von Kalk und

1) Pharm. Centralh. 1885 S. 442.

Wasser dauert. Beim Löschen von 50 Grm. gebranntem Marmor mit 22 Grm. Wasser und Schütteln mit 1 Liter Wasser enthielt 1 Liter des Filtrates nach 2 Minuten 1,37 Grm., nach einem Tag 1,288 Grm. und nach 3 Tagen 1,249 CaO. Beim Schütteln von ungelöschtem Kalk mit Wasser lösten sich bei 0° bis 2,4 Grm. CaO, bei 12° bis 1,8 Grm. Es scheint somit, als ob sich das Calciumoxyd als solches gelöst habe.

G. Lunge¹⁾ bestimmte die Löslichkeit des Gypses in verdünnter Salzsäure und Chlornatriumlösung (vgl. S. 230):

Löslichkeit von Gyps in Chlornatriumlösungen.

Temperatur	Gehalt der Lösung an NaCl Proc.	Gehalt an CaSO ₄ , 2H ₂ O in 100 Kubikcentim. Grm.	Gehalt an CaSO ₄ in 100 Kubikcentim. Grm.
21,5°	3,53	0,6468	0,5115
19,5°	7,35	0,8130	0,6429
21,0°	11,12	0,9125	0,7215
18,0°	14,18	0,9280	0,7340
17,5°	17,46	0,9320	0,7369
101°	3,53	0,6186	0,4891
102,5°	14,18	0,7902	0,6248
103°	17,46	0,7976	0,6299

Löslichkeit von Gyps in verdünnter Salzsäure.

Temperatur	HCl Proc.	CaSO ₄ , 2H ₂ O in 100 Kubikcentim.	CaSO ₄ in 100 Kubikcentim.
25°	0,77	0,8101	0,6405
25°	1,56	1,1157	0,8821
25°	3,06	1,5985	1,2639
25°	4,70	1,9403	1,5342
25°	6,12	2,0915	1,6539
101°	0,77	1,5795	1,1209
102°	3,06	4,0193	3,1780
103°	6,12	5,9318	4,6902

Nach Versuchen von W. A. Tilden²⁾ ist die Löslichkeit des Calciumsulfates in Chlornatriumlösung am grössten bei einer 20proc. Lösung, nimmt aber bei steigendem Kochsalzgehalte wieder ab.

Nach R. Engel³⁾ beträgt die Löslichkeit von Calciumcarbonat in Kohlensäure:

Atmosphäre	Löslichkeit
1 (Atm. Druck)	1079
2	1403
4	1820
6	2109

Nach A. Becker⁴⁾ hat kohlensaurer Kalk bei hoher Temperatur und erhöhtem Druck bis jetzt noch nicht geschmolzen werden können.

Nach F. Konther in Bredow (D. R. P. Nr. 31 356) werden Schwere-spath, Cölestin oder auch Gyps in geschmolzenes Chlornatrium oder

1) Chem. Industr. 1885 S. *4.

2) Proc. Royal Soc. 38 S. 331.

3) Compt. rend. 101 S. 949.

4) Mineralog. u. petrograph. Mittheil. 1885 S. 122.

Chlorkalium eingetragen. Sobald sich die Unreinigkeiten zu Boden gesetzt haben, zieht man die klare Schmelze ab, lässt möglichst rasch erkalten und laugt die Chloralkalien mit Wasser aus. Die so erhaltenen Sulfate sind so fein vertheilt, dass sie sich einerseits besonders leicht zu chemischen Umsetzungen jeder Art, Behandeln mit kohlensaurem Alkali, kohlensaurem Ammon u. a. m., eignen, dass sie andererseits aber auch für die Verwendung als Farbmaterien, zur Herstellung von Stuck u. dgl. besonders geeignet erscheinen. Zur Umwandlung der Sulfate in Oxyde schmilzt man obige Schmelze mit Kohlengruss zusammen unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf. Oder man erhitzt sie in den Bessemerbirnen ähnlichen Apparaten unter Einführung von Wasserdampf und reducirten Gasen, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Derselbe wird verbrannt und zur Herstellung von Schwefelsäure verwendet, während die Schmelze mit kaltem Wasser ausgezogen wird, wobei Baryum- oder Strontiumhydrat zurückbleibt. Die geringen Mengen in Lösung gegangener Hydrate können mit Kohlensäure ausgefällt und so gewonnen werden. Die Alkalichloridlaugen werden eingedampft und stets wieder verwendet. Zur Erleichterung der Reaction kann schliesslich die Wirkung der reducirenden Gase wie des Wasserdampfes durch eine Beimengung von metallischem Eisen, Mangan, Kupfer oder Zink bezieh. deren Oxyden unterstützt werden. (Verspricht wenig Erfolg.)

W. M o o d y in Westham, England (Oesterr. P. Kl. 12 v. 17. Februar 1884) will das durch Glühen von Cölestin mit Kohle erhaltene Sulfid noch heiss mit Wasser mischen, so dass es eine dünne breiartige Masse bildet. Zu dieser fügt M o o d y Aetznatron oder Aetzkali in genügender Menge hinzu, um eine Verbindung desselben mit dem Schwefel des Sulfides herzustellen. Das nach dem Erkalten krystallisirte Strontianhydrat wird umkrystallisirt und getrocknet. Die übrig gebliebene Alkalilösung kann concentrirt werden, um das Hydrosulfid auskrystallisiren zu lassen; dieselbe kann auch auf irgend eine bekannte Weise mit Schwefligsäure behandelt werden, um eine Absorption der Lösung zu veranlassen, unter Bildung von unterschwefligsaurem Salz und Fällen von Schwefel.

Nach E. A. M e b u s und J. W. D e c a s t r o in New-York (*D. R. P. Nr. 31668) soll zur Darstellung von kohlensaurem Strontium möglichst fein gepulvertes schwefelsaures Strontium mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat zersetzt werden. Um ein Absetzen des Strontiumsulfates zu verhüten, sind die Mischgefässe auf einer Achse befestigt, welche in Umdrehung versetzt wird ¹⁾.

Nach B. W a c k e n r o d e r in Köthen (D. R. P. Nr. 30205) wird zur Herstellung von Strontiumcarbonat aus Cölestin Baryumsaccharat, welches aus Melassen, Syrupen u. dgl. mittels Aetzbaryt erhalten wird, durch Kochen mit Kaliumsulfat in Kaliumsaccharat übergeführt und vom abgeschiedenen Baryumsulfat getrennt. Zu der Lösung wird fein gepulverter Cölestin hinzugefügt und unter Kochen

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 257. S. 198.

Kohlensäure eingeleitet; es bildet sich eine Lösung von Kaliumsulfat und Zucker, welche vom ausgeschiedenen Strontiumcarbonat getrennt wird. Die Lösung wird eingedampft, abgekühlt und das auskrystallisirte Kaliumsulfat gewonnen; hiernach wird die zuckerhaltige Lauge zur Trockne gedampft und aus dem Rückstand der Zucker mit Spiritus von 50 bis 60° Tr. gelöst. Aus der alkoholischen Lösung gewinnt man mittels Destillation Zucker und Alkohol, aus dem Baryumsulfat nach bekannter Methode Aetzbaryt.

H. Leplay in Paris (*D. R. P. Nr. 30 327) hat gefunden, dass bei der Zerlegung von Strontiumcarbonat mit überhitztem Wasserdampf (vgl. J. 1884. 389) das gebildete Strontiumhydrat schon in der Nähe seines Schmelzpunktes Wasser verliert und in festes Strontiumoxyd übergeht. Er empfiehlt daher folgendes Verfahren zur Herstellung von Strontiumoxyd. Das entsprechend geformte Strontiumcarbonat wird zuerst in die über dem eigentlichen Zersetzungssofen *A* (Fig. 67 und 68) angebrachten Retorten *N* eingefüllt, welche sich in einem gemeinschaft-

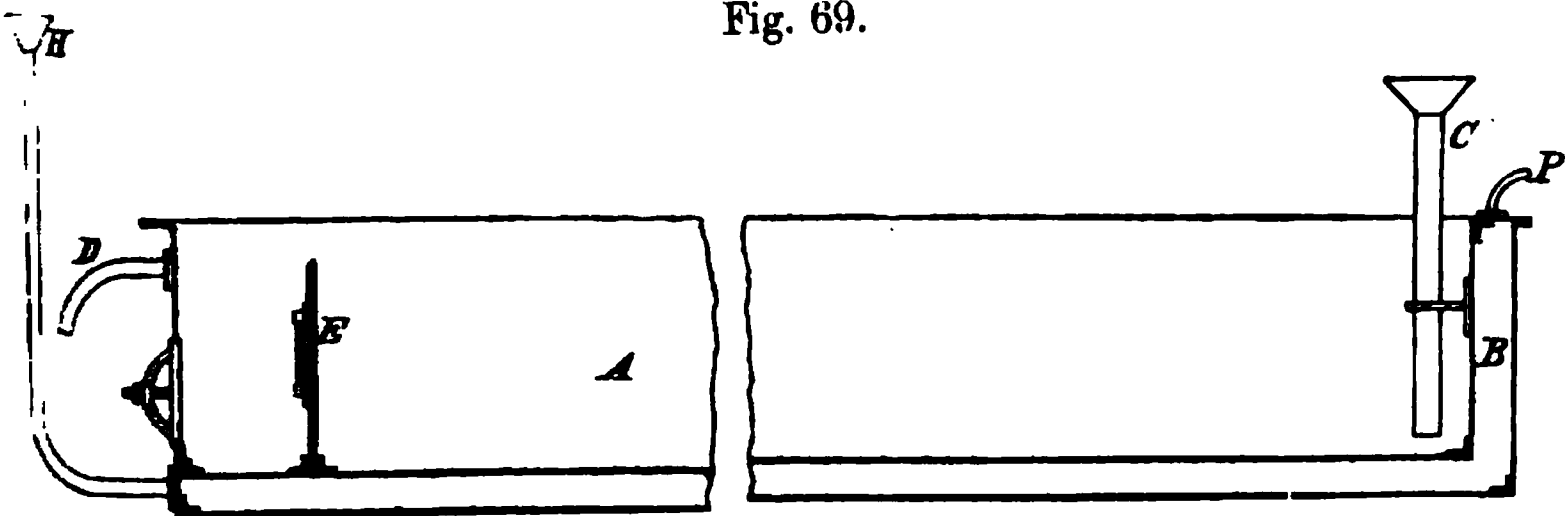
Fig. 67.

Fig. 68.

lichen, von der besonderen Feuerung *o* geheizten Ofen *s* befinden. Die Retorten werden auf Rothglühhitze gebracht und dadurch den Carbonatformstücken die nöthige Festigkeit ertheilt. Der zu überhitzende Dampf tritt durch Rohre *F* in die Cylinder *C* ein, durchstreicht diese und überhitzt sich dabei an den in den Cylindern enthaltenen weissglühenden Bruchstücken, um endlich am anderen Ende durch die daselbst angebrachten Oeffnungen *G* in den Zersetzungssofen *A* einzuströmen. Der Ofen *A*, welcher beim Beginne des Betriebes leer ist, muss, bevor das Carbonat eingefüllt wird, auf Rothglut erhitzt werden. Es ist deshalb durch die Kanäle *E* eine Verbindung der Feuerungen *B* mit dem Ofen *A* hergestellt, so dass die heissen Gase dieser Feuerungen durch den Ofen *A*

strömen und durch die Retorten *N* entweichen. Wenn so der Ofen *A* auf eine hinlänglich hohe Temperatur gebracht ist, beginnt man mit dem Einfüllen des Carbonates in den Ofen durch die Retorten *N*; statt aber sofort die Carbonatformstücke einzufüllen, welche beim Hinabfallen auf den Boden des Ofens zerbrechen würden, führt man zuerst natürliches Strontiumcarbonat in grossen Stücken ein und füllt damit nach und nach den Ofen, wobei man die Gase aus den Feuerungen *B* fortwährend den Ofen *A* durchziehen lässt. Wenn alsdann der Ofen *A* und das in denselben eingeführte natürliche Carbonat hinlänglich vorgeheizt ist, werden die Kanäle *E* verschlossen und die Kanäle *Q* geöffnet, durch welche alsdann beim weiteren Betriebe die Gase entweichen, um die Eindampfpfannen *R* zu heizen, in welchen die nach der Ausfällung des Saccharates verbleibenden Mutterlaugen eingedampft werden. Nachdem auf diese Weise vorgeheizt worden ist, beginnt man damit, die noch feuchten Carbonatformstücke in die rothglühenden Retorten *N* einzufüllen, und lässt den in den Cylindern *C* überhitzten Dampf in den Ofen *A* einströmen, welcher alsdann die Verwandlung des Carbonates in Oxyd bewirkt. Bei den natürlichen Carbonaten ist diese Umsetzung meist sehr unvollständig; gleichwohl entnimmt man nach und nach das gebildete Strontiumoxyd dem Ofen durch die am Boden desselben angebrachten Thüren *H* und bringt dasselbe auf die Wagen *J*, welche gefüllt auf Schienen aus dem Apparate herausgefahren werden. So viel Strontiumoxyd man unten dem Ofen entnommen hat, so viel Carbonat füllt man oben nach und zwar wird nunmehr das in Cylinder geformte, vorher in den Retorten *N* vorgewärmte Carbonat nachgefüllt, welches bei der Ausscheidung des Zuckers entstanden ist. Das den Retorten entnommene vorgewärmte Carbonat wird durch neue Formstücke ersetzt, so dass die Retorten stets gefüllt bleiben. Der Fortschritt der Arbeit kann durch die in dem Ofen *A* angebrachten Schaulöcher *K* beobachtet werden. Durch das Rohr *L* entweicht die frei gewordene Kohlensäure. — Zur Wiedergewinnung des überschüssigen Strontiumhydrates aus den bei der Ausfällung des Zuckers erhaltenen Mutterlaugen verwendet Leplay zwei flache Pfannen *A* und *B* (Fig. 69), welche so in einander gesetzt sind, dass auf drei Seiten

Fig. 69.



zwischen beiden ein freier Raum bleibt. Diese Pfannen sind etwas geneigt, so dass die bei *C* in die Pfanne *A* ununterbrochen einlaufende heisse

Mutterlauge nach dem anderen Ende der Pfanne fließt, um dort abzu-
kühlen und, nachdem das Strontiumhydrat auskrystallisirt ist, durch das
Rohr *D* abzufließen. In der Nähe des Rohres *D* befindet sich in der
Pfanne *A* eine durchlöcherter Scheidewand *E*, welche die Krystalle zurück-
hält. Durch das Rohr *H* wird Kühlwasser in die Pfanne *B* geleitet,
welches in entgegengesetzter Richtung der Mutterlauge in der Pfanne *A*
fließt und bei *P* austritt.

Leplay¹⁾ will ferner Aetzbaryt dadurch herstellen, dass er
kohlen-saures Baryum in einem Schachtofen mit Leuchtgas niederschmilzt.
Bei ununterbrochenem Betriebe sollen zur Herstellung von 100 Kilogr-m.
krystallisirtem Baryumhydrat 70 Kubikmeter Leuchtgas erforderlich sein
(vgl. J. 1884. 389).

Ch. Marchand (Amer. P. Nr. 305 828) will zur Herstellung
von Aetzbaryt salpetersaures Baryum in einer drehbaren Retorte
glühen.

Aluminiumverbindungen und Ultramarin.

C. Schwarz²⁾ hat römischen Alunit folgender Zusammen-
setzung

Kieselsäure	13,4 Proc.
Thonerde	35,5
Kali	12,5
Schwefelsäure	30,0
Eisenoxyd	0,05
Wasser	8,5

bei verschiedenen Temperaturen geglüht und mit Schwefelsäure ver-
verschiedener Concentration behandelt.

Temp.	Spec. Gew. der Säure	1,842	1,711	1,530	1,297
	Gelöst				
200°	Al ₂ O ₃	23,41	30,43	17,85	1,70
	K ₂ O	8,99	12,28	7,75	5,89
300°	Al ₂ O ₃	26,31	27,74	11,56	15,41
	K ₂ O	10,85	11,17	7,07	7,85
400°	Al ₂ O ₃	25,49	26,40	30,00	21,38
	K ₂ O	7,24	9,93	8,57	4,84
500°	Al ₂ O ₃	31,44	28,83	35,45	35,15
	K ₂ O	12,34	10,61	12,46	12,39

Darnach ist es am vorth-eilhaftesten bei 500° zu rösten und mit
Schwefelsäure mit 1,530 bis 1,297 spec. Gew. aus-zuziehen.

1) Sucrer. indig. 26 S. 164.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2887.

K. Reuss¹⁾ bestimmte die Dichten der Lösungen von Aluminiumsulfat, in Rücksicht darauf, dass jetzt die grösste Menge von Alaun und Aluminiumsulfat durch Aufschliessen von Bauxit und Alunit mit Schwefelsäure gewonnen wird. Folgende Tabelle enthält den Procentgehalt p an wasserfreiem Aluminiumsulfat und die Dichte d (bezogen auf Wasser von 4°) der Lösungen von reinem (I) Sulfat. Darnach steigt die Dichte sehr regelmässig mit dem Procentgehalt und lässt sich für 15° durch die allgemeine Formel ausdrücken: $d = 1,007 + 0,01 p$. Ferner die Dichte d der Lösungen von käuflichem Aluminiumsulfat (II) von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 = 13,52$; $\text{SO}_3 = 31,58$; $\text{Fe} = 0,33$; $\text{K}_2\text{O} = 0,93$; $\text{H}_2\text{O} = 52,27$ Proc.:

p	d bei 15°		p	d bei 25°	
	I	II		I	II
1	1,017	1,0069	5	1,0508	1,033
2	1,027	1,0141	10	1,1022	1,0689
3	1,037	1,0221	15	1,1522	1,1034
4	1,047	1,0299	20	1,2004	1,1381
5	1,0569	1,0377	25	1,2483	1,1743
6	1,0670	1,0416			
7	1,0768	1,0481	p	d bei 35°	
8	1,0870	1,0592			
9	1,0968	1,0650	5	1,045	1,0270
10	1,1071	1,0730	10	1,096	1,0627
11	1,1171	1,0794	15	1,146	1,0974
12	1,1270	1,0860	20	1,192	1,1313
13	1,1369	1,0960	25	1,2407	1,1660
14	1,1467	1,1059			
15	1,1574	1,1097	p	d bei 45°	
16	1,1668	1,1169			
17	1,1770	1,1199	5	1,0356	1,0179
18	1,1876	1,1269	10	1,085	1,0534
19	1,1971	1,1339	15	1,1346	1,0871
20	1,2074	1,1440	20	1,1801	1,1215
21	1,2168	1,1488	25	1,2295	1,1563
22	1,2274	1,1549			
23	1,2375	1,1628			
24	1,2473	1,1689			
25	1,2572	1,1798			

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Kaliumalaun in Aluminiumsulfatlösungen wurden in die 25- bis 1procentigen Lösungen von chemisch reinem, wasserfreiem Aluminiumsulfat in einer ersten Versuchsreihe je 4 Proc., in einer zweiten je 3 Proc. und in einer dritten je 2 Proc. Kaliumsulfat eingetragen, welches durch Glühen von saurem schwefelsaurem Kalium erhalten worden war; dann wurde auf etwa 80° erwärmt und erkalten gelassen. In allen Fällen schied sich Alaun

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2888.

aus in grösserer oder geringerer Menge. In gleicher Weise wurde 1 Proc. Kaliumsulfat in die verschiedenprocentigen Lösungen von Aluminiumsulfat eingeführt. Hiernach fand beim Erkalten Alaunausscheidung statt bis herab zur sechsprocentigen Aluminiumsulfatlösung. Während nämlich die siebenprocentige Lösung noch eine ganz geringe Ausscheidung von Alaun bei 15° zeigte, blieb die sechsprocentige Lösung völlig klar. Die Grenze der Löslichkeit liegt also zwischen der sechs- und der siebenprocentigen Aluminiumsulfatlösung bei einem Gehalt von 1 Proc. Kaliumsulfat. Die Dichte der sechsprocentigen Aluminiumsulfatlösung bei einem Gehalt von 1 Proc. Kaliumsulfat betrug 1,083 und diejenige der fünfprocentigen mit ebenfalls 1 Proc. Kaliumsulfat 1,063. Hiernach hat das Einbringen von 1 Proc. Kaliumsulfat in eine geringere als siebenprocentige Aluminiumsulfatlösung einen Verlust für den Fabrikanten zur Folge, da von diesem Gehalt abwärts keine Alaunausscheidung mehr stattfindet. Diese könnte nur dadurch herbeigeführt werden, dass durch Aufwand von Brennmaterial die Aluminiumsulfatlösung eingedampft, d. h. der Procentgehalt derselben erhöht würde. Will daher der Fabrikant einen möglichst geringen Verbrauch an Kaliumsulfat erzielen, so muss er mit stärkeren als siebenprocentigen Aluminiumsulfatlösungen arbeiten.

In der Umgegend von Lich in Oberhessen findet sich ein Bauxit, welcher auf den Feldern gesammelt und zur Alaunfabrikation verwendet wird. Die Stücke sind meist gelb bis fleischroth, während nach J. Lang der bei Langsdorf vorkommende oft tief braunroth gefärbt ist. Die beiden physikalisch etwas verschiedenen Abarten des bei Langsdorf gefundenen Minerals hatten folgende Zusammensetzung:

	Braunrothes Mineral	Hellrothes Mineral
SiO ₂	5,14	10,27
Al ₂ O ₃	50,85	49,02
Fe ₂ O ₃	14,36	12,90
Fe ₂ O ₂	0,35	nicht bestimmt
CaO	0,41	0,62
MgO	0,11	Spur
K ₂ O	0,09	0,11
Na ₂ O	0,17	0,20
H ₂ O (beim Glühen) . .	27,03	25,88
H ₂ O (bei 100°) . . .	1,35	0,93
CO ₂	Spur	0,26
P ₂ O ₅	0,48	0,38
	<hr/> 100,34	<hr/> 100,57

Betrachtet man die chemische Zusammensetzung des Bauxits und zieht dabei das petrographische Verhalten in Betracht, so erscheint derselbe als Zersetzungsprodukt des Basaltes. Durch Verwittern des Plagioklases, Augits und Olivins ist fast alle Kieselsäure, ebenso der grösste Theil des Calciums und Magnesiums, weggeführt, das Eisen oxydirt worden, während Aluminiumhydrat, wie aus der Löslichkeit des Bauxits in Salzsäure hervorgeht, sich gebildet hat. Die geringen Mengen des

noch vorhandenen Calciums und Magnesiums mögen von später auskrystallisirten Silicaten und den wenigen noch unzersetzten Augiten herühren. Der Rest der vorgefundenen Kieselsäure ist als Quarz in den Poren auskrystallisirt, und die zahlreichen Krystalle von Magneteisen dürften bei der Art seiner Lagerstätte, die Abstammung des Bauxit aus dem Basalt ausser Zweifel stellen.

G. Rosenthal in München (D. R. P. Nr. 31 357) hat gefunden, dass Aluminiumsulfat beim Eindampfen mit Chlormagnesiumlösung schwefelsaures Magnesium und Salzsäure liefert: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{MgCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{MgSO}_4 + 6\text{HCl}$. Hat die Entwicklung der Salzsäure aufgehört, so mischt man die zurückbleibende Masse mit wenig Aetzkalk und leitet überhitzten Wasserdampf bei etwa 300° hindurch. Nach dem Auslaugen des schwefelsauren Magnesiums bleibt Thonerde zurück, gleichzeitig aber auch alles Eisen als Oxyd. Da Eisenoxyd ein viel höheres specifisches Gewicht als Thonerde hat, so lässt sich die Trennung durch Schlemmen bewerkstelligen. Wenn man das Eisen vor der Behandlung mit Chlormagnesium in das Oxyduloxysalz übergeführt hat, so kann man es nachher auch durch einen Magnet oder Elektromagnet von der Thonerde trennen. — Von der Zersetzbarkeit des Carnallits durch schwefelsaure Thonerde ist bisher technisch keine Anwendung gemacht worden und dieselbe wäre auch nicht von Bedeutung, wenn nicht die daraus sich ergebenden Lösungen bei der Darstellung von Thonerde und Salzsäure nutzbar zu machen wären. Laugen, welche schon viel Chlormagnesium und wenig Chlorkalium enthalten, die also für die ökonomische Darstellung von Kalisalzen nicht mehr verwendbar sind, können von Chlorkalium befreit werden, wenn man sie mit einer heissen concentrirten Lösung von schwefelsaurer Thonerde versetzt, oder auch letztere in fester Form einträgt und bis zur Lösung zum Kochen erhitzt. Es bildet sich alsdann Kalialaun, welcher auskrystallisirt, und die Lauge enthält nun hauptsächlich Chlormagnesium und etwas Chloraluminium, das aber die nachfolgende Verwendung des Chlormagnesiums zu dem beschriebenen Verfahren nicht beeinträchtigt.

Zur Herstellung von Thonerdehydrat will H. C. Freist (Amer. P. Nr. 328 477 u. 328 478) Bauxit mit schwefelsaurem Natrium, kohlensaurem Calcium, Kohle und Flussspath glühen, auslaugen, das Eisen abscheiden und das Thonerdehydrat mit Kohlensäure fällen. Aus den Lösungen von Aluminiumsulfat soll das Eisenoxydul durch Behandeln mit chlorsaurem Kalium abgeschieden werden.

Das Natriumaluminat, welches durch Schmelzen von Kryolith mit Kalk erhalten wird, hat nach F. M. Lyte¹⁾ wahrscheinlich die von Groves angegebene Zusammensetzung $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{O}_6$.

F. Becker²⁾ hat die saure schwefligsaure Thonerde zur Reinigung der Rübensäfte in der Zuckerfabrik Slibowitz verwendet;

1) Chemic. News 51 S. 109.

2) Berichte der österr. chem. Gesellschaft 1885 S. 66.

sie wird erhalten durch Lösen von Thonerdehydrat in überschüssiger Schwefligsäure. Die Lösung von 1,167 sp. Gew. enthält 4,37 Proc. Thonerde und 13,90 Proc. Schwefligsäure (SO_2), so dass letztere im Ueberschusse vorhanden ist. Regelt man jedoch den Zusatz der Schwefligsäure zum Thonerdehydrate derart, dass letzteres vorwaltet, oder fügt man zu obiger Lösung noch Thonerdehydrat zu, schüttelt kurze Zeit in der Kälte und filtrirt, so erhält man eine Lösung normaler schwefligsaurer Thonerde $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$. Diese Lösung ist ungemein zersetzlich; schon kurzes Stehen an der Luft oder schwaches Erwärmen genügt, um ein basisches Salz abzuscheiden. Demzufolge mussten auch alle Versuche scheitern, dieses Salz in fester Form zu gewinnen. Die Lösung riecht nach Schwefligsäure und geht bei längerem Stehen an der Luft in schwefelsaure Thonerde über. Dies letztere gilt von allen schwefligsauren Thonerdeverbindungen. Die Darstellung dieser normalen schwefligsauren Thonerde gelingt nicht immer; es scheint möglichst kurzes Schütteln mit überschüssigem Thonerdehydrat und gute Abkühlung dazu nöthig zu sein, sonst bekommt man an Thonerde reichere Verbindungen. Setzt man zur sauren schwefligsauren Thonerde Natronlauge, so tritt vollkommene Umsetzung in schwefligsaures Natron und Thonerdehydrat ein. Hat man daher ein frisch bereitetes, sicher Schwefelsäure freies Produkt, so kann man die Schwefligsäure darin ziemlich genau durch Normallauge unter Zusatz von Phenolphthalein bestimmen. Die Bestimmung der Schwefligsäure mit Jod in alkalischer Lösung ist nicht ausführbar. Nach einem gewissen Zusatze von Jodlösung tritt Blaufärbung ein, nach einigem Schütteln verschwindet diese aber wieder und dies wiederholt sich nach weiterem Zusatze noch einige Mal, so dass die Endreaction unklar bleibt. Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, dass durch Zusatz von doppelt kohlensaurem Kalium nicht Thonerdehydrat, sondern ein basisches Salz sich ausscheidet und sich diese unlösliche basisch schwefligsaure Thonerde durch Jod nur sehr langsam oxydirt.

K. J. Bayer ¹⁾ empfiehlt die massanalytische Bestimmung der Thonerde. Wenn man zu einer mit einer bestimmten Menge überschüssiger Normalnatronlauge versetzten Alaunlösung Tropäolin als Indicator gibt und so viel Normalschwefelsäure hinzufügt, bis sich die anfangs ausgeschiedene Thonerde wieder gelöst hat, d. h. die rein citronengelbe Färbung des Tropäolins in Orange überzugehen beginnt, so werde hierzu genau die der ursprünglich angewendeten Normalnatronlauge entsprechenden Kubikcentimeter Normalschwefelsäure verbraucht. Bei Verwendung von Lackmus als Indicator wird nur das an die Thonerde gebundene Natron angezeigt: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{Na}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{Na}_6\text{O}_6 - 3\text{Na}_2\text{SO}_4$. Um das Verfahren zu prüfen löste er 5,7214 Grm. Alaun in 250 Kubikcentim. Wasser; 100 Kubikcentim. hiervon übersättigte er mit einer beliebigen Natronlauge bis eben zu vollständiger Lösung und brachte abermals auf 250 Kubikcentim. Von dieser alkalischen Lösung

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 542.

verwendete er einmal 100 Kubikcentim. zur Titration vermittels Lackmus als Indicator, ein andermal 100 Kubikcentim. zur Titration vermittels Tropäolins als Indicator. Die Differenz beider betrug 5,55 Kubikcentim. Normalschwefelsäure, entsprechend 0,09507 Grm. Al_2O_3 oder 10,39 Proc. Al_2O_3 in dem verwendeten Alaun. Andere Versuche, in derselben Weise ausgeführt, ergaben 10,48 und 10,60 Proc. Al_2O_3 , gewichtsanalytisch wurden 10,51 Proc. erhalten. — In allen ähnlichen Fällen, d. h. wo saure Lösungen der Thonerde vorliegen, ist in der Weise zu verfahren, dass man eine bestimmte Menge solcher Lösungen mit Natronlauge übersättigt, auf ein bestimmtes Volumen bringt und sodann einestheils vermittels Lackmus, anderntheils vermittels Tropäolins als Indicator titrirt. Die Differenz beider Titrationen gibt die der Thonerde entsprechende Menge Schwefelsäure an. — In fabrikmässig hergestellten Aluminatlaugen gibt dieses Verfahren zu niedrige Zahlen, da diese ausser Thonerde noch Chromsäure, Vanadinsäure, Kieselsäure und namentlich Schwefelsäure enthalten, welche sämmtlich durch Ammoniak mit der Thonerde mitgefällt werden. Die in verhältnissmässig nur geringer Menge vorhandene Chromsäure geht vollständig als solche in den Niederschlag; ebenso vollständig die Kieselsäure; Vanadinsäure nur zum kleinern Theile, die Schwefelsäure jedoch in verhältnissmässig nicht unbedeutender Menge. Diese letztere lässt sich auch durch das heftigste Glühen selbst über der Wasserstofflampe nicht vollständig entfernen. Sie kann nur ausgeschieden werden, wenn der erste Ammoniakniederschlag nach dem Auswaschen abermals in Salzsäure aufgelöst und nach Hinzufügung von viel Salmiak die Thonerde nochmals wie oben angegeben gefällt wird, oder besser durch vollständiges Entfernen aus der ursprünglichen Lösung mittels Chlorbaryums.

F. Knapp¹⁾ gibt Beiträge zur Kenntniss des Ultramarins (vgl. J. 1882. 428). Es gelang nicht, nach der Vorschrift von Gmelin Ultramarinblau aus Kieselerde ohne Thonerde auf feurigem Wege herzustellen. — Um Ultramarinblau auf nassem Wege herzustellen wird Thonerdesilicat mit kohlensaurem Natrium und Schwefel auf einen bestimmten Grad erhitzt und das Glühprodukt mit einer Lösung von Natriumschwefelleber behandelt.

Eisen- und Manganverbindungen.

Um Eisenoxyd von Thonerde und Chromoxyd zu trennen, versetzt P. Vignon²⁾ die Lösung mit überschüssigem Trimethylamin, lässt über Nacht absitzen, filtrirt und wäscht das gefällte Eisenoxyd mit Trimethylamin aus.

M. Ilinski³⁾ empfiehlt die Trennung von Eisen und Aluminium mit Nitroso- β -naphtol.

1) Journ. f. prakt. Chemie 31 S. 154; 32 S. 375.

2) Compt. rend. 100 S. 638.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2728.

Zur Trennung von Titan, Aluminium und Eisen fällt F. A. Gooch¹⁾ das Eisen aus der ammoniakalischen Lösung der Oxyde in Ammoniumtartrat mit Schwefelwasserstoff, zersetzt die Weinsäure durch Kaliumpermanganat, löst das gefällte Manganhydrat durch Ammoniumbisulfit, kocht, versetzt stark mit Essigsäure und essigsaurem Natrium, filtrirt den Titanniederschlag ab und reinigt ihn durch Schmelzen mit Natriumcarbonat.

Zur Bestimmung von Eisen und Aluminium in Gegenwart von Phosphorsäure füllt R. Lucion²⁾ nach Abscheidung der Kieselsäure die saure Phosphatlösung zu einem bestimmten Volum auf und bestimmt in einem Theile derselben P_2O_5 mittels Ammoniummolybdat. Ein zweiter Theil der Lösung wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen calcinirt und gewogen. Man erhält so das Phosphat von Kalk, Thonerde und Eisen. Hat man sich überzeugt, dass die Flüssigkeit keine Phosphorsäure mehr enthält, so kann man in derselben zur Controle den Kalk durch Oxalat bestimmen. Eine dritte Portion der Phosphatlösung wird wieder mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen in Essigsäure gelöst, wobei Thonerde- und Eisenphosphate zurückbleiben, und mit Oxalat gefällt, wodurch man einen Theil des Kalks bestimmt. Man hat dann: $2 - (1 + 3) = \text{Thonerde} + \text{Eisen}$. Er findet, dass das Lösen auf dem Filter mittels Essigsäure leicht unvollständig ist, und zieht deshalb vor, die Essigsäure zu dem mit Ammoniak erhaltenen Niederschlage zu geben, ohne vorher zu filtriren, wobei allerdings der Gesamtgehalt an Kalk erhalten wird. Man muss hiervon den zuerst ermittelten Kalk in Abzug bringen. Das Eisen wird weiter für sich durch Permanganat bestimmt.

Zur Bestimmung des Eisens mit Permanganat will G. Liossier³⁾ dasselbe, statt mit Zink, mit Schwefelwasserstoff in neutraler Lösung reduciren.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Eisen will A. Thomson⁴⁾ die mit Rhodankalium eintretende Färbung verwenden.

Zur Gewinnung von sulfatfreiem, glänzend rothem Eisenoxyd, welches als Farbstoff verwendet werden soll, glüht Th. Terrell in New-Court, London (D. R. P. Nr. 29 966; Engl. P. 1884 Nr. 5930) Eisenvitriol mit 10 Proc. Schwefel und führt die Schwefligsäure in die Bleikammern.

G. Krüss⁵⁾ empfiehlt die Titerstellung der Lösungen von Kaliumpermanganat spectralanalytisch auszuführen.

Zur Verarbeitung von Mangansulfat wird dasselbe nach J. Mactear (Engl. P. 1884 Nr. 10 813) mit Chlormagnesium geglüht.

1) Chemic. News 52 S. 55.

2) Chem. Zeit. 1885 S. 1051.

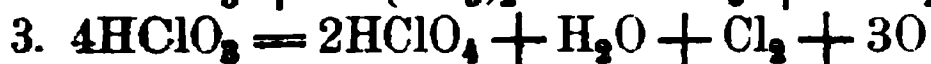
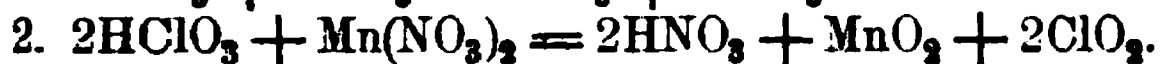
3) Journ. Pharm. Chim. 1885 S. 264.

4) Journ. Chem. Soc. 1885 S. 493.

5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1580.

die entweichende Salzsäure entsprechend gewonnen, das gebildete Magnesiumsulfat ausgelaugt, Manganoxyd bleibt zurück.

W. Hampe¹⁾ bespricht die maassanalytische Bestimmung des Mangans mittels Kaliumchlorat (J. 1884. 141). Neutrale Lösungen von salpetersaurem Mangan geben selbst bei Siedhitze mit Kaliumchlorat keine Fällung von Mangansuperoxyd, sondern erst bei Gegenwart von Salpetersäure:



Nach Gleichung 2 wird jedenfalls die Hauptmenge des Superoxyds gebildet. Bei Anwesenheit nicht zu geringer Mengen von Mangan bewirkt der Zusatz von Kaliumchlorat in der kochenden Lösung augenblicklich eine Fällung unter stürmischer Entwicklung gelbgrüner Dämpfe, die oft mit röthlicher Lichtentwicklung verpuffen und dadurch einen Gehalt an Chlordioxyd anzeigen. Ein Theil dieser Verbindung bleibt auch mit gelbgrüner Farbe in der Flüssigkeit anfangs gelöst und wird wohl ebenfalls Mangansuperoxyd erzeugen:



Ist der weitaus grösste Theil des Mangans auf diese Weise gefällt, so bewirkt ein erneuter Zusatz von etwas Kaliumchlorat nur eine ruhige Entwicklung kaum gefärbter Gase ($\text{Cl} + \text{O}$; Gl. 3). Man kann mithin an dem Aufhören der intensiv grünen Dämpfe leicht erkennen, wenn man genug chlorsaures Kali zugesetzt hat. Die Ueberchlorsäure, welche nach Gleichung 3 entsteht, theiligt sich nicht an der Bildung von Mangansuperoxyd. Kocht man Manganonitrat mit Kaliumperchlorat und concentrirter Salpetersäure (1,42 spec. Gew.), so scheidet sich kein Niederschlag aus. Wichtig dagegen ist das Auftreten von Uebermangansäure (Gl. 4) und ihr weiteres Verhalten. Dass sie wirklich bei dem Prozesse vorübergehend entsteht, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man winzig kleine Manganmengen anwendet. Gibt man zu 20 Kubikcentim. HNO_3 von 1,4 spec. Gew. 1 Kubikcentim. Manganonitratlösung, enthaltend 0,1 Milligrm. Mangan, kocht auf und fügt ein paar Krystalle von Kaliumchlorat zu, so färbt sich im ersten Augenblicke die Flüssigkeit rosa von Uebermangansäure; aber bereits nach 2 bis 3 Minuten scheidet sich ein Niederschlag von MnO_2 ab und nach etwa 5 Minuten langem Kochen ist die Fällung beendet. Die Uebermangansäure wird durch kochende Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. sofort, durch solche von 1,2 spec. Gew. langsamer und durch noch schwächere Säure nur theilweise oder nicht mehr zerlegt. Wo nicht andere Umstände die Anwendung der hoch concentrirten Salpetersäure anfänglich ausschliessen, wird man von vornherein nur diese benutzen, um Zeit zu

1) Chem. Zeit. 1885 S. 1063.

sparen. Verdünnte Lösungen muss man vor oder nach der Fällung eindampfen, bis schwere weisse Dämpfe statt der zuerst entweichenden wässrigen auftreten; bei anhaltendem Kochen geht Salpetersäure jeder Concentration schliesslich in solche von 1,42 spec. Gew. über, da diese allein einen constanten Siedepunkt (123°) besitzt. — Hoch concentrirte Salpetersäure kann in grossem Ueberschusse vorhanden sein, ohne die Fällung zu beeinträchtigen. Erst wenn auf 0,1 Milligrm. Mangan 50 Kubikcentim. oder mehr Salpetersäure von 1,42 oder 1,2 spec. Gewicht kommen, erfolgt durch KClO_3 keine Ausscheidung von MnO_2 mehr. Die Zersetzung der Uebermangansäure durch concentrirte Salpetersäure verläuft nicht glatt nach dem Schema: $2\text{HMnO}_4 + \text{HNO}_3 = 2\text{MnO}_2 + \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O} + 3\text{O}$, sondern es wird stets etwas $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ zurückgebildet. Soll auch dieses in Superoxyd übergeführt werden, so ist ein nochmaliger Zusatz von KClO_3 nöthig. Das Kaliumchlorat muss daher in einzelnen Posten zugesetzt werden. — Hat die Salpetersäure die nöthige Concentration, so genügen für die Fällung in der beschriebenen Weise 15 Minuten.

Filtrirt man dann, ohne zu verdünnen, durch ein Asbestfilter, so lassen sich in dem farblosen oder schwach grünlichen Filtrate durch Eindampfen mit Phosphorsäure auch nicht die geringsten Spuren von Mangan nachweisen, obwohl bereits 0,01 Milligrm. desselben genügen, 1 Kubikcentim. syrupförmige Phosphorsäure beim Erhitzen mit einem Körnchen Salpeter durch Bildung von Manganphosphat rosa zu färben. — Verdünnt man die Proben mit Wasser und lässt längere Zeit heiss stehen, bevor man abfiltrirt, so zeigt das Filtrat meistens einen röthlichen Schimmer; es sind Spuren Uebermangansäure entstanden, wahrscheinlich auf Kosten der vorhandenen Ueberchlorsäure:

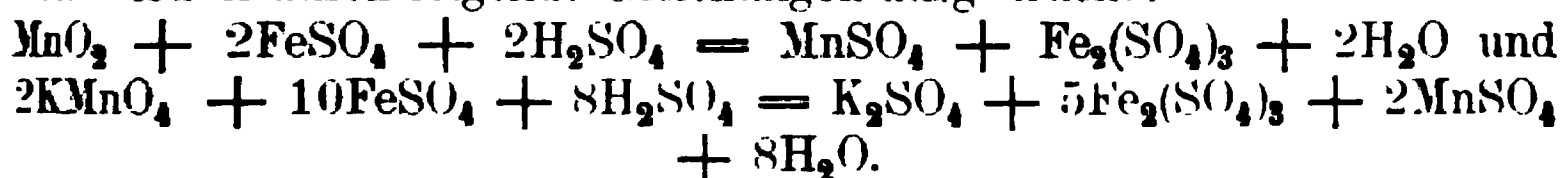


Auch ein Rückhalt an Chlorsäure könnte die Bildung von Uebermangansäure veranlassen:



Der Verlust wird verschwindend klein, wenn man nach beendeter Fällung etwas abkühlen lässt, mit kaltem Wasser verdünnt und sofort filtrirt. — Schwefelsäure beeinträchtigt, wenn in nennenswerther Menge vorhanden, die Vollständigkeit der Manganfällung, indem sie Oxydsulfat bildet, das in Lösung bleibt; doch sind für Schwefelgehalte, wie sie im Eisen vorkommen, die Verluste nicht wahrnehmbar. Bei grösseren Mengen von Schwefelsäure setzt man salpetersauren Baryt zu, um die Säure zu fällen und dadurch unschädlich zu machen. Phosphorsäure schadet nur, wenn sie in grosser Menge und starker Concentration zugegen ist. Salzsäure kann bei Legirungen von vornherein ausgeschlossen werden; benutzt man sie zum Auflösen von Erzen, so muss sie vor dem Zusatze des Kaliumchlorats durch Kochen mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure entfernt werden. — Von den fremden Metallen fällt um so weniger mit dem Mangansuperoxyd nieder, je kleiner ihre Menge im Vergleiche zum Mangan ist; die mitgefällten Antheile bestehen bei

Kupfer und Nickel ausschliesslich aus unschädlichen Oxyden, bei Kobalt, Blei und Wismuth grösstentheils aus diesen, kleinstentheils aus höheren Sauerstoffverbindungen. Es bedingen deshalb die letzten Metalle selbst dann nur einen geringen Fehler, wenn sie in sehr viel grösserer Menge als das Mangan in der Legirung vorhanden sind; ihre minimalen Beimengungen in Eisen-Manganen üben nicht den geringsten Einfluss auf die Genauigkeit der Manganbestimmung aus. — Kaliumbromat steht an Brauchbarkeit dem Chlorat nach, weil durch dasselbe eine vollständige Fällung des Mangans schwieriger zu erreichen ist, der braune Niederschlag schlechter filtrirt als der schwarze, den KClO_3 erzeugt, und zudem das bromsaure Salz erheblich theurer ist. — Die Vorgänge bei der Titration werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



Ausführung der Methode bei Eisenmanganen. Zum Lösen, Fällen und späteren Titriren benutzt man Kölbchen von 300 bis 500 Kubikcentim. Inhalt und langem Halse, weil diese Gefässe selbst bei raschster Lösung des Eisens kein Verstäuben von Flüssigkeitstheilen zulassen, bei der heftigen Reaction des Kaliumchlorats vor Verlusten schützen, ein rasches Entweichen der Dämpfe und Concentriren der Flüssigkeit gestatten und bei der Behandlung des Mangansuperoxydhydrats mit Ferro-Ammoniumsulfatlösung durch einen Ventilkork leicht verschlossen werden können. Die Menge des Probeguts kann dessen Mangangehalte entsprechend beliebig geändert werden, ohne dass hierdurch Unbequemlichkeiten in der Ausführung der Analysen entständen. Von Ferromanganen, Spiegel benutzt man 1 Grm. als Einwage, von manganarmen Produkten (Flusseisen, Stahl) 5 Grm., 10 Grm. oder mehr. Die Lösung geschieht durch 20 Kubikcentim. bez. 50 oder 100 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. Eisensorten, welche Grafit zurücklassen, löst man in etwa der 20-fachen Menge Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., filtrirt nach dem Verdünnen und kocht das Filtrat ein. Hierbei ist darauf zu achten, dass die oberen Theile der Kölbchenwandungen nicht zu heiss werden, weil sonst einzelne Partien der Nitrate sich dort festsetzen und unter Bildung nicht wieder löslicher Oxyde zerlegen. Das Entweichen dicker weisser Dämpfe kennzeichnet eine genügende Concentration der rückständigen Salpetersäure. Dann wird Kaliumchlorat in kleinen Portionen und Pausen zugesetzt, so lange dadurch noch intensiv grüne Dämpfe entstehen; es genügt diese Reaction zur Beurtheilung der erforderlichen Menge des Salzes. Nach dem letzten Zusatze kocht man 5 bis 10 Minuten, so dass die ganze Fällung etwa 15 Minuten dauert. Man lässt die Kölbchen etwas abkühlen, verdünnt mit kaltem Wasser und filtrirt. Nachdem durch ein gut anliegendes Doppel-filter filtrirt ist und Kölbchen wie Niederschlag mit Wasser völlig ausgewaschen sind, wobei letzterer nicht aufgerührt werden darf, setzt man den Trichter auf das zugehörige Kölbchen, durchsticht das Filter mit

einem geeigneten spitzen Glasstabe und spritzt den Niederschlag mit Wasser möglichst ab; dann lässt man auf die Ränder des Filters aus einer Bürette saure Ferro-Ammoniumsulfatlösung fliessen. Die Reste von Mangansuperoxyd, welche am Filter haften geblieben sind, lösen sich binnen wenigen Minuten und das Filter wird völlig weiss. Ist aus der Bürette die für die Analyse erforderliche Menge von Eisenlösung abgeflossen, so wäscht man die im Filter und in der Trichterstange haftenden Reste derselben in das Kölbchen, wozu 5 Minuten genügen, verschliesst das Kölbchen mit dem Ventile und stellt es warm bis zu erfolgter Lösung allen Mangansuperoxyds. Da sich, wie schon erwähnt, die an den Kölbchenwandungen haftenden Partien von Superoxyd am langsamsten lösen, so kann man noch etwas Zeit sparen, wenn man diesen Process bereits einleitet unmittelbar nachdem der Niederschlag auf das Filter gebracht und das Kölbchen genügend oft nachgespült ist. Man lässt in dasselbe 20 Kubikcentim. Ferro-Ammoniumsulfatlösung fliessen, gibt verdünnte Schwefelsäure zu, bis die Flüssigkeit das am Glase haftende Mangansuperoxyd bedeckt, verschliesst mit dem Ventile und stellt warm. Während in dem Kölbchen die Lösung vor sich geht, wäscht man die Hauptmenge des Niederschlags auf dem Filter aus und bringt sie dann auf die vorhin beschriebene Weise ebenfalls in das Kölbchen nebst der noch erforderlichen Menge von Ferro-Ammoniumsulfatlösung. — Zur Titration dient für manganreiche Proben und eine Einwage von mindestens 1 Grm. eine Eisenlösung, von der 1 Kubikcentim. 0,005 Grm. Mn entspricht. Zur Herstellung eines Liters einer solchen Lösung werden 71,4085 Grm. Ammonium-Ferrosulfat abgewogen. Vor der Auffüllung zu 1 Liter setzt man 50 Kubikcentim. H_2SO_4 zu. Eine gleichwerthige Chamäleonlösung erfordert 5,75475 Grm. reine (d. h. einmal umkrystallisirte) Krystalle von KMnO_4 . Die Titerstellung des Chamäleons, welches seinerseits wieder zur Titerstellung der Eisenlösung dient, erfolgt am einfachsten und genauesten mittels krystallisirter Oxalsäure.

Bislang hatte man für die Ermittlung des Mangans in Legirungen nur die gewöhnlichen gewichtsanalytischen Trennungs- und Bestimmungsmethoden. Wenn auch immer zeitraubend und umständlich, so reichten dieselben doch für die manganreichen Legirungen, wie Mangankupfer (30 Proc. Mn), Manganneusilber (16,5 Proc. Mn), Manganothguss (2 Proc. Mn) aus; für Mangangehalte aber von wenigen Zehnteln oder gar Hundertsteln Procenten gewährt die Gewichtsanalyse nicht mehr die wünschenswerthe Schärfe, namentlich wenn es sich um Trennung so kleiner Manganmengen von den an und für sich schon schwer abscheidbaren Metallen Nickel, Kobalt oder Zink handelt. Bei der gewöhnlichen Einwage von 1 Grm. einer Substanz von 0,1 Proc. Mangangehalt würde ein einziges Decimilligramm 10 Proc. der vorhandenen Manganmenge darstellen. Eine grössere Einwage von etwa 5 oder 10 Grm. aber verbietet sich wegen der Unmöglichkeit einer quantitativen Verarbeitung der voluminösen Nickel- oder Zinkniederschläge. Von den maassanaly-

tischen Manganbestimmungsmethoden kommen für die vorliegenden Metalle und Legirungen weder die Volhard'schen, noch die Pattinson'sche, noch die colorimetrische Methode in Betracht; erstere und letztere sind nicht anwendbar, weil die Kupfer- und Nickelsalze durch ihre blaue oder grüne Farbe die rothe Farbe des Chamäleons verdecken; das Pattinson'sche Verfahren ist ausgeschlossen, weil bei der Behandlung mit kohlensaurem Kalk und Chlorkalk alles Nickel und Kobalt als Sesquioxyd mit dem Mangan zusammen gefällt wird. Die Kaliumchlorat-Methode dagegen gestattet eine leichte und sichere Bestimmung des Mangans in den genannten Metallen. Versuche ergaben, dass Kupfer, Zink, Nickel und Zinn die Manganbestimmung in keiner Weise beeinträchtigen. Kobalt, Blei und Wismuth dagegen, wenn in grösserer Menge als das Mangan vorhanden, sättigen das Mangansuperoxyd nicht bloss mit den Oxyden, sondern scheinen auch in geringer Menge als Sesqui- oder Superoxyde hineinzugehen. Bei Kobalt wird der Mangangehalt um etwa 5 Proc. seiner Menge zu hoch gefunden, bei Blei und Wismuth um 1 bis 1,5 Proc. Die Kleinheit dieses letzteren Fehlers erregt Zweifel, ob er wirklich durch einen Gehalt des Niederschlages an etwas Blei- und Wismuthsuperoxyd hervorgerufen wird, oder nicht vielleicht zurückgebliebenen Spuren ihrer Nitrats seine Entstehung verdankt. Jedenfalls genügt es, den ersten Niederschlag nach dem Abfiltriren und Auswaschen nochmals in einem Gemische von Salpetersäure und Oxalsäure zu lösen und die Fällung mit Kaliumchlorat zu wiederholen um völlig richtige Resultate zu erhalten (vgl. S. 16).

Die Chloratreaction leistet auch als Trennungsmittel in manchen Fällen gute Dienste, z. B. unter Umständen bei der vollständigen Analyse von Handelskupfern. Von denselben müssen 25 bis 50 Grm. für die Untersuchung verwendet werden. Um aus so grossen Mengen Probegut das Kupfer abzuscheiden, benutzt man die Elektrolyse als sicherstes, wenn auch zeitraubendes Mittel. Nun stört aber Mangan die Elektrolyse in eigenthümlicher Weise. Sind nur kleine Mengen desselben vorhanden, so bildet sich in der schwefelsauren Lösung am positiven Pole zunächst Uebermangansäure. Bald aber entsteht ein feinertheilter Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat, der die Flüssigkeit dauernd trübe erhält und das elektrolytisch sich abscheidende Kupfer mechanisch verunreinigt. Bei Gegenwart grösserer Manganmengen überzieht sich ausserdem der positive Pol mit Mangansuperoxyd; dies erschwert den Stromübergang und schwächt in Folge des vermehrten Widerstandes die Stromstärke erheblich. Weinsäure, welche Luckow zur Verhinderung des störenden Einflusses von Mangan (bei der Elektrolyse der Mansfelder Schiefer) zuerst vorschlug, erfüllt diesen Zweck nur sehr ungenügend, namentlich wenn es sich um Ausfällung beträchtlicher Kupfermengen handelt; die letzten Antheile desselben scheiden sich nicht dicht, sondern schwammförmig aus, mag man der schwefelsauren Lösung etwas freie Salpetersäure zugesetzt haben, oder nicht. Es ist daher vorzuziehen, manganhaltige Handelskupfer wie folgt zu verarbeiten: Ihre salpetersaure Lösung wird von einem etwa bleibenden Rückstande

abfiltrirt (bei Gegenwart von Zinn nach dem Eindampfen zur Trockne und Wiederaufnahme mit Salpetersäure), das Filtrat bis zu genügender Concentration eingedampft und das Mangan daraus mit Kaliumchlorat gefällt. Das Filtrat dampft man mit Schwefelsäure zur Trockne, so dass nur ein kleiner Ueberschuss freier Schwefelsäure bleibt, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt vom etwaigen Bleisulfat ab, versetzt das Filtrat mit 20 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und unterwirft es nun erst der Elektrolyse. Das beigemengte Kaliumsulfat beeinträchtigt die Fällung des Kupfers in keiner Weise. Natürlich müssen die im Mangansuperoxyd enthaltenen kleinen Kupfermengen nach der Titration desselben abgeschieden und bestimmt werden. — Alle in Salpetersäure löslichen Erze, wie Carbonate u. dgl. können ohne Weiteres nach der Methode untersucht werden. Brauneisensteine hinterlassen oft einen in Salpetersäure unlöslichen Rückstand von Mangansuperoxyd, der aber sofort in Lösung geht, wenn man einige Krystalle von Oxalsäure hinzufügt. Ein kleiner Ueberschuss der letzteren hindert die Fällung des Mangans durch Kaliumchlorat nicht im mindesten; er wird eben sofort zerstört. Etwas zeitraubender wird die Manganbestimmung, wenn Salzsäure oder Königswasser zum Auflösen der Substanz erforderlich war. In solchen Fällen ist ein Abdampfen der überschüssigen Säure und ein wiederholtes Einkochen mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. nöthig, bis alle Salzsäure entfernt ist, bevor die Fällung mit Kaliumchlorat erfolgen kann.

Nach F. Stolba¹⁾ wird der Rohstoff für die Herstellung der rauchenden Schwefelsäure, der sogen. Vitriolstein, hauptsächlich im Pilsener Kreise aus den Werken der Firma J. Starck gewonnen. Man lässt grosse Massen von sogen. Vitriolschiefer verwittern und laugt das entstandene Produkt aus. Der Vitriolschiefer, welcher der Silurformation angehört, besteht aus einer quarzigen Masse, welche neben etwas Kohle und Thon fein eingesprengten Schwefelkies enthält. Dieser verwittert allmählich und liefert die bekannten Oxydationsprodukte: Ferrosulfat bezieh. Ferrisulfat und Schwefelsäure, welche letztere auf den Thon einwirkt und Aluminiumsulfat neben anderen Sulfaten liefert. Nachdem der Verwitterungs- und Oxydationsprocess des Vitriolschiefers 3 Jahre gedauert hat, laugt man aus, verdampft die Laugen in Flammöfen auf 40° B., dann in Pfannen, bis die Masse beim Erkalten zu Kuchen erstarrt. Der so erhaltene Vitriolstein wird in einem Flammofen entwässert und schliesslich in feuerfesten Thonretorten bei Weissglühhitze geglüht, wobei er einerseits Schwefelsäureanhydrit und im Rückstande Caput mortuum liefert. — In welchem Umfange die Erzeugung von Vitriolstein stattfindet, ergibt sich daraus, dass i. J. 1884 im Pilsener Kreise in drei in Betrieb stehenden Unternehmungen mittels 38 Arbeitern 4349,1 Tonnen erzeugt wurden. — Vitriolstein von Kasnau hatte folgende Zusammensetzung:

1) Sitzungsber. d. böhm. Gesellschaft d. Wissenschaft v. 16. Oct. 1885.

Ferrisulfat $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	50,17
Aluminiumsulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	11,94
Ferrosulfat FeSO_4	1,35
Magnesiumsulfat MgSO_4	1,17
Calciumsulfat CaSO_4	0,33
Kupfersulfat CuSO_4	0,20
Kaliumsulfat K_2SO_4	0,13
Natriumsulfat Na_2SO_4	0,11
Schwefelsäure H_2SO_4	1,49
Spuren von Manganoxydul. Arsen, Phosphorsäure	
Kieselsäure	9,10
Wasser	32,31
	<hr/> 99,29

Wie diese Zusammenstellung ergibt, besteht demnach schon der nichtcalcinirte Vitriolstein im Wesentlichen aus Ferrisulfat und Aluminiumsulfat, nebst unbeträchtlichen Mengen von Ferrosulfat. Durch das folgende Calciniren verliert er nahezu alles Wasser und wird der geringe Gehalt an Ferrosulfat zu Ferrisulfat. — Eine Probe *Caput mortuum* hatte folgende Zusammensetzung:

Eisenoxyd	74,62
Thonerde	12,53
Magnesia	3,23
Kalk	0,82
Schwefelsäure (SO_3)	5,17
Kieselsäure	1,17
Kupferoxyd	0,20
Wasser	1,30
	<hr/> 99,04

Chrom- und Wolframverbindungen.

In einer englischen Fabrik wurden zur Herstellung von Chromgrün ¹⁾ 8 Th. Borsäure und 3 Th. Kaliumbichromat gepulvert, gut genischt etwa 4 Stunden lang in einem Flammofen auf Dunkelrothglut gehalten. Die gebrannte Masse muss einen gewissen grünen Farbenton haben, der sich nicht beschreiben lässt, sondern nur durch längere Erfahrung erkannt werden kann. Auf jeden Fall darf die Rohschmelze keine oder nur vereinzelte gelbe oder braune „Rostflecken“ zeigen; treten diese zu häufig auf, so ist gewöhnlich die ganze Schmelze werthlos. Diese Flecken können aus verschiedenen Gründen entstehen, hauptsächlich ist ein Zuheisswerden oder schlechtes Reinigen des Ofens schuld. Die Masse, wie sie aus dem Ofen kommt, ist ein Gemisch von borsaurem Kalium und Chromoxyd, aus welchem ersteres durch Waschen entfernt wird. Das Waschen geschieht in Kesseln von halbkugelförmiger Form aus Kesselblech. Diese haben etwa 1,5 Meter Durchmesser, und gehören davon 15 zu einem Betriebe von einem Ofen mit täglich 6 Beschickungen von je 45 Kilogramm. Je 10 Rohschmelzen werden in einen

1) Chem. Zeit. 1885 S. 851.

Kessel eingefüllt und mit sehr heissem Wasser übergossen, der Inhalt des Kessels wird dann einige Zeit tüchtig durchgerührt und hierauf 10 bis 12 Stunden absetzen lassen. Die ersten zwei auf diese Art erhaltenen Waschwasser werden zur Gewinnung der Borsäure aufbewahrt, das dritte Waschwasser wird als erstes bei einer frischen Schmelze genommen, die weiteren Waschwasser lässt man in ein grösseres Reservoir fließen, einige Zeit klären, damit etwa mitgerissenes Oxyd sich zu Boden setzen kann, worauf man das Wasser abfließen lässt. Die vollständige Auswaschung dauert etwa 6 Tage. — Den ausgewaschenen Farbstoff bringt man dann auf Leinwandfilter und lässt vollkommen abtropfen. Dann kommt die Masse in eine Nassmühle, darauf wird das Oxyd nochmals einer gründlichen Waschung unterworfen. Zu diesem Zwecke dienen in der beschriebenen Anlage drei mit Kupfer ausgeschlagene Bottiche von 1,75 Meter Höhe. Jeder Bottich wurde mit Oxyd und Wasser beschickt und letzteres durch eingeleiteten Dampf zum Sieden erhitzt, tüchtig aufgerührt, absetzen lassen und dann das klare Wasser abgezogen. Dieses wurde im Laufe des Tages 4 bis 5 Mal wiederholt. Aus diesen Waschbottichen kommt das Oxyd auf Leinwandfilter und nach dem Abtropfen in die Presse. Die Masse wird so gepresst, dass man ein Produkt erhält, welches bei 100° 33 Proc. und beim Glühen 26 Proc. Rückstand hinterlässt. — Von grösstem Einflusse auf die Rentabilität der Fabrikation ist die Wiedergewinnung der Borsäure. Die anfangs erwähnten Waschwasser der Rohschmelze (wenn das erste gewöhnlich 10° und das zweite 6° B. zeigen) werden vereinigt und in Bleipfannen eingedampft. Sobald die Lauge 13° B. erreicht hat, wird sie in hölzernen Krystallisationsgefässen behufs Zersetzung des borsäuren Kalis mit Salzsäure behandelt. Diese Eindampfkessel hatten 2 Meter Länge, 1 Meter Breite und 50 Centim. Höhe; die Zersetzungs- bez. Krystallisationsgefässe hatten annähernd dieselbe Grösse. Zu jeder Pfanne voll Lauge wurden 70 Kilogr. 20-grädige Salzsäure gesetzt, es bildet sich Chlorkalium und Borsäure, die auskrystallisirt. Diese Krystalle werden in der Schleuder gewaschen und getrocknet. Die Mutterlauge dieser ersten Krystallisation wird in Bleipfannen auf 20° B. weiter eingedampft und in Holzgefässen der Krystallisation überlassen. Diese Krystalle sind immer stark gefärbt und bleihaltig. Sie werden mit Wasser in einem kupfernen Kessel zu einer 6-grädigen Lauge aufgelöst und diese Lösung durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Der Schwefelwasserstoff wurde aus Sodarückständen entwickelt. Nachdem man die Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt, lässt man klar absetzen, worauf man den Schwefelbleiniederschlag auf ein Filter bringt und mit Wasser auswäscht. Die Lösung wird eingedampft und krystallisirt. Die Mutterlauge verwendet man 3 bis 4 Mal und lässt sie dann abfließen. Trotz all dieser Vorsichtsmaassregeln verliert man doch im Laufe des Processes beinahe 35 Proc. Borsäure. Beim Brennen erleidet man schon Verlust, während bei dem Eindampfen der verschiedenen Laugen nicht unerhebliche Mengen sich mit dem Wasserdampfe verflüchtigen.

W. A. Rowell in Newcastle (D. R. P. Nr. 32 697) will aus einer Chromatlösung durch ein lösliches Strontiumsalz Strontiumchromat niederschlagen und aus dem Filtrate das gelöst bleibende Strontiumchromat mit Chlorbaryum fällen. Das erhaltene Baryumchromat wird kochend mit einem grossen Ueberschusse ziemlich verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das hierbei gebildete Gemisch von verdünnter Chromsäure und Schwefelsäure dient nach Trennung vom Baryumsulfat zur Zersetzung einer der darin enthaltenen Menge Schwefelsäure äquivalenten Menge des oben erhaltenen Strontiumchromates. Die hierbei entstehende Chromsäurelösung wird vom Strontiumsulfate getrennt und zur Trockne gedampft (Engl. P. 1884 Nr. 12 834).

L. Schneider¹⁾ untersuchte einen Wolframit folgender Procentzusammensetzung:

Wolframsäure	56,70
Zinnsäure	7,43
Arsensäure	Spur
Kieselsäure	3,70
Phosphorsäure	0,035
Schwefelsäure	—
Eisenoxydul	16,07
Manganoxydul	5,63
Kupferoxyd	1,39
Kalk	4,90
Magnesia	0,36
Wasser und Kohlensäure.	

Das Erz wird selbst durch längere Rehandlung mit Königswasser nicht völlig zersetzt, da der unlösliche Rückstand ausser Zinnsäure, Wolframsäure und Gangart noch unaufgeschlossenen Wolframit enthält. Durch Behandlung desselben mit verdünntem Ammon löst sich die Wolframsäure, der Rückstand wird getrocknet und mit dem veraschten Filter im Tiegel unter Einleiten von Wasserstoff geglüht, so dass die Zinnsäure und Wolframsäure des nicht aufgeschlossenen Theiles zu Metall reducirt wird. Behandelt man nun die reducirte Masse mit Königswasser, so löst sich das Zinn auf und die Wolframsäure bleibt zurück. Diese löst man nun mittels Ammon, vereint die Lösung mit der früher bei Seite gestellten, dampft hierauf, beide in der Platinschale zur Trockne ab, glüht das Salz bei Luftzutritt und wiegt endlich die zurückbleibende, rein strohgelbe Wolframsäure.

Nach A. K. Huntington in London (D. R. P. Nr. 32 360) werden Wolfram, Scheelit und sonstige Wolframerze mit Alkali oder kohlensaurem Alkali, nebst solchen Zuschlägen (z. B. Quarz) geglüht, welche die Bildung einer schmelzbaren Schlacke bewirken. Das geschmolzene wolframsaure Salz des Alkalimetalles wird abgestochen oder die Schlacke, welche sich beim Erstarren absondert, wird nach theilweiser Abkühlung unter Zurücklassung des wolframsauren Salzes entfernt. Sollte letzteres noch Unreinigkeiten enthalten, so wird es durch abermaliges Schmelzen geläutert

1) Berg- u. hüttenm. Jahrb. 1885 S. 185.

und zwar unter Zusatz von kieselсаurem Natron oder Glas, das die Unreinigkeiten aufnimmt und eine Schlacke bildet, welche von dem wolframsаuren Salze abgesondert werden kann. Das erhaltene wolframsаure Salz ist zum Gebrauche geeignet oder es kann in Wasser aufgelöst und krystallisirt werden oder zur Erzeugung von Wolframoxyd und Wolframmetall dienen (Engl. P. 1884 Nr. 222).

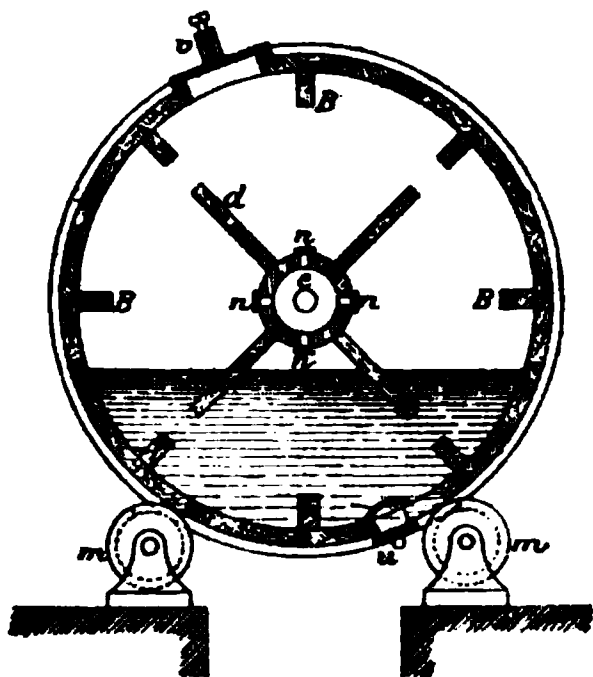
Bleiverbindungen.

Zur Herstellung von Bleisuperoxyd wird nach F. C. Brockhoff in Duisburg und C. Fahlberg in Philadelphia (D. R. P. Nr. 31 669) Bleisulfat mit Alkalicarbonat in der Wärme umgesetzt und das gebildete Bleicarbonat mit Natriumhypochlorit und Soda gekocht (vgl. J. 1884. 401).

Die Zusammensetzung des basisch essigsauren Bleies entspricht nach Th. Poleck¹⁾ der Formel $Pb_3(C_2H_3O_2)_4(OH)_2$. Er erinnert ferner daran, dass die concentrirte Lösung von normalem Bleiacetat, 1 Th. Bleizucker in 2,3 bis 3 Th. Wasser, Lackmuspapier nicht röthet, wie in den meisten Lehrbüchern angegeben wird, sondern geröthetes Lackmuspapier bläut, also alkalische Reaction besitzt. Wird diese concentrirte Lösung mit mehr Wasser verdünnt, so röthet sie Lackmuspapier und verliert beim Kochen Essigsäure. Hier findet augenscheinlich ein durch das Wasser bewirkter Zerfall in freie Essigsäure und $\frac{2}{3}$ basisches Salz statt und wahrscheinlich nur auf der Bildung des letzteren beruht die Einwirkung der Kohlensäure durch Fällung des Carbonats, welche bekanntlich um so reichlicher stattfindet, je verdünnter die Lösung des Bleizuckers ist.

A. W. Anderson in London (*D. R. P. Nr. 32 969) will zum Auflösen von Blei oder Bleioxyd, besonders zur Darstellung von basisch essigsaurem Blei für die Bleiweissfabrikation, eine hölzerne Trommel verwenden, deren hölzerne Hohlwelle Rührarme *d* (Fig. 70) trägt. Das erwärmte Lösungsmittel wird mit dem zerkleinerten Blei durch das Mannloch *r* eingeführt und die Trommel durch Rollen *m* in Umdrehung versetzt. Die am Trommelmantel angebrachten Leisten *B* heben die Bleitheile aus der Flüssigkeit, lassen sie zwischen die Arme *d* fallen, bis sie durch Drehung der Trommel auch von hier wieder ausgeschüttet werden. Durch den Hohlzapfen *e* auf der einen Seite der Trommel wird heisse Luft in die hohle

Fig. 70.



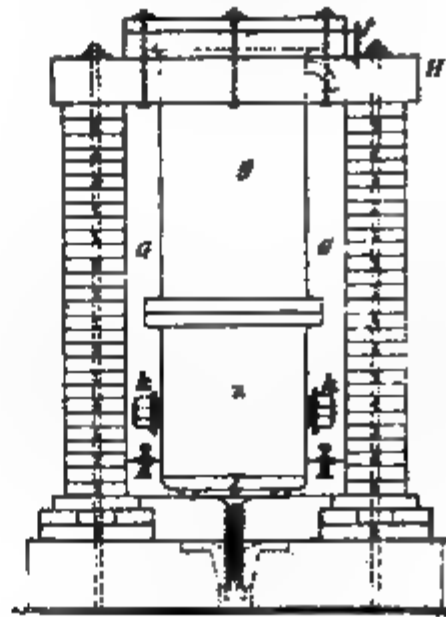
1) Archiv der Pharm. 222 S. 901.

Welle eingeführt, welche durch die Oeffnungen *n* in die Trommel tritt und durch Oeffnungen am anderen Ende der Welle entweicht. Die eingeführte heisse Luft hält das Lösungsmittel auf dem erforderlichen Wärmegrade und befördert das Oxydiren des metallischen Bleies, während die Leisten *B* der sich mit sehr geringer Geschwindigkeit drehenden Trommel sowie die Arme *d* dafür sorgen, dass die Bleitheile der Wirkung der heissen Luft gehörig lange und oft ausgesetzt sind. Ist die Flüssigkeit mit Bleisalz gesättigt, so kann sie durch die Oeffnung *u* abgelassen und darauf mit Kohlensäure behandelt werden, oder das Bleiweiss wird in dem Apparate selbst niedergeschlagen.

H. G. Blyth in London (*D. R. P. Nr. 33 012) will zur Gewinnung von Bleiweiss aus sehr unreiner Glätte und anderen Bleioxyd haltigen Stoffen diese mit Bleiacetatlösung ausziehen. Zu diesem Zwecke wird der mit Siebboden *s* (Fig. 71) versehene Einsatz *B* zunächst mit Kies etwa halb gefüllt; dann folgt ein Filtertuch, auf welchem

Fig. 71.

Fig. 72.



die Glätte liegt. Das Ganze wird an Ketten in das Thongefäss *A* gesenkt und nun eine Lösung von essigsaurem Blei eingelassen. Das basische Bleiacetat lässt man durch das Rohr *b* in das Fällungsgefäss *G* ab. Der obere von dem Balken *H* getragene Theil *g* ist durch Rohr *j* mit dem Schornsteine verbunden.

Der untere Theil *z* ruht auf der mittels Schraube verstellbaren Platte *I* und ist mit Laufrollen *k* (Fig. 72) versehen, welche sich beim Senken der Platte *I* auf die Schienen *K* aufsetzen. Die Zuleitung der Kohlensäure erfolgt in den oberen Theil *g* durch das

mit Brause versehene Rohr *o*, welches so mit der Kohlensäurezuleitung verbunden ist, dass es zur Reinigung der Brause herausgenommen werden kann. Das von der Kohlensäure ausgefallte Carbonat setzt sich unten in *z* ab, während die entbleite Flüssigkeit aus dem Apparate durch das an seiner unteren Mündung mit Filtertuch bespannte Rohr *L* und Hahn *f* austritt. Hat sich das Gefäß *z* nahezu mit Bleiweiss voll gefüllt, so stellt man durch Schliessen des Hahnes *b* den Zulauf aus *A* ab, lässt durch Oeffnen der Hähne *d* und *e* die unter dem Hahne *f* stehen gebliebene Flüssigkeit ablaufen, senkt dann *z* durch Herabschrauben der Platte *I* auf das Geleise *K* und fährt es auf demselben zur Weiterbehandlung nach dem betreffenden Raume (Engl. P. 1884 Nr. 10 375).

A. Prause in Heilbronn (D. R. P. Nr. 29 922) empfiehlt zur Herstellung von Bleiweiss die bei der Herstellung von Essig entweichenden Dämpfe von Alkohol, Aldehyd und Essigsäure unmittelbar in Räume zu leiten, in denen Bleiplatten aufgestellt sind.

Nach A. French und B. Hannay (Engl. P. 1884 Nr. 7448 u. 13 492) werden schwefelhaltige Bleierze in einem Gebläseofen erhitzt. Das Sublimat von Bleisulfat soll als sog. Bleiweiss verwendet werden¹⁾. Nach einem weiteren Vorschlage soll der Bleirauch mit Schwefelnatrium behandelt und das Schwefelblei als schwarzer Farbstoff oder als Polirmittel verwendet werden.

Zink- und Cadmiumverbindungen.

Nach F. C. Glaser in Berlin (*D. R. P. Nr. 31 716) werden oxydische Zinkerze oder geröstete Zinkblenden mit einem Bindemittel und Kokes u. dgl. Reductionsmitteln gemengt und zu Ziegeln oder Hohlziegeln geformt. Diese Ziegel werden in einen Flammofen eingesetzt und in diesem mittels Heizgasen und durch Röhren zugeführte Luft bis zur Reduction des darin enthaltenen Zinkes erhitzt. Die sich entwickelnden Zinkdämpfe verbrennen bei der Berührung mit atmosphärischer Luft zu Zinkoxyd, welches vom Ofen aus in Flugstaubkammern geleitet und dort aufgefangen werden soll²⁾.

Nach E. Mylius³⁾ kommt unter der falschen Bezeichnung Zincum oxydatum via humida paratum ein Zinkoxyd im Handel vor, das seiner zarten Beschaffenheit wegen auf trockenem Wege hergestellt sein muss, welches frei ist von Chlor und Schwefelsäure aber Spuren von Blei enthält.

Nach Versuchen von G. Williams⁴⁾ enthielt 1 Kubikcentim. (6,5 Grm.) Zinkstaub etwa 38 Kubikcentim. Wasserstoff, welcher beim Glühen frei wird. Vielleicht ist derselbe durch Zersetzung von Wasser entstanden.

1) Vgl. Engineering 40 S. 232.

2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 257 S. *113.

3) Pharm. Centralh. 1885 S. 517.

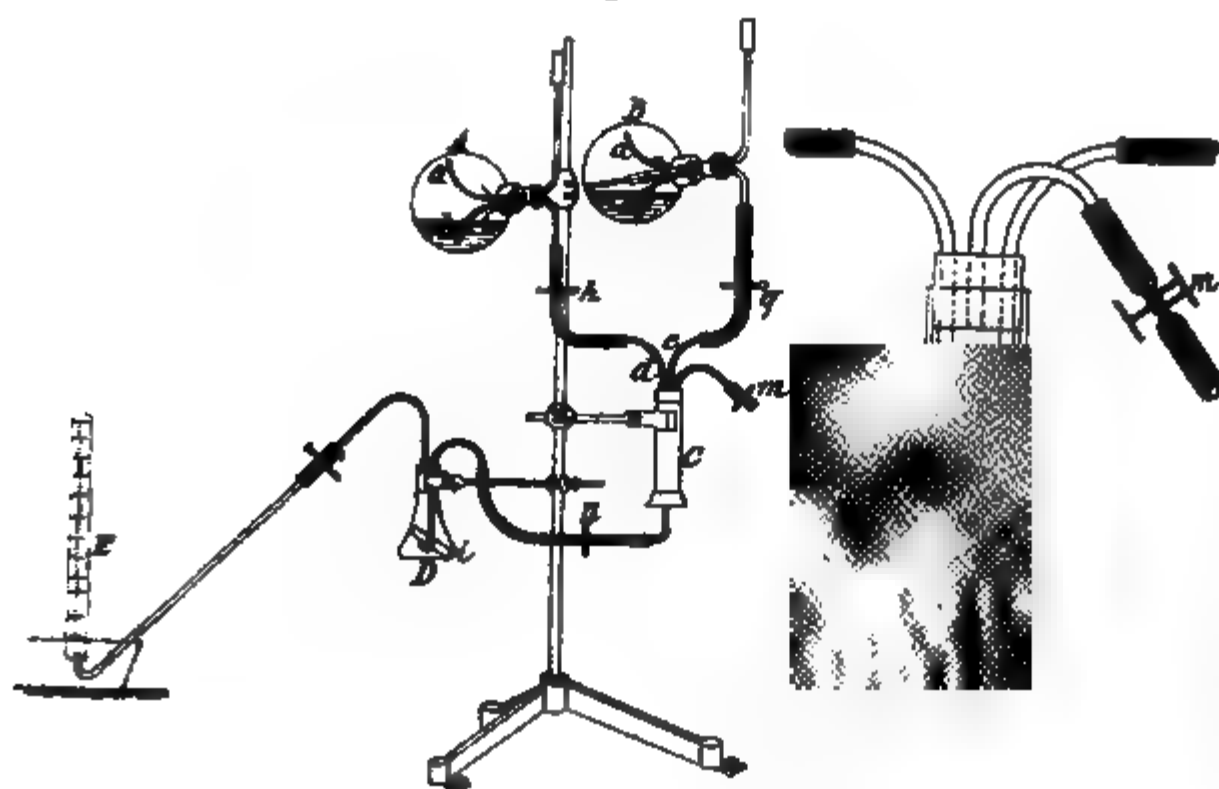
4) Chemio. News 51 S. 146.

Zur Darstellung von Schwefelzink, welches als Farbstoff verwendet werden soll, lässt H. Knight in Liverpool (Engl. P. 184 Nr. 15 719) eine Zinksalzlösung mit einer Lösung ausgelaugter Sodarückstände zusammenfließen. Der Niederschlag wird geglüht.

Nach J. Peter¹⁾ enthält bei 200° getrocknetes essigsaures Zink basisches Acetat. Aus absolutem Eisessig umkrystallisirt erhält man neutrales Acetat.

Zur Werthbestimmung des Zinkstaubes verwendet Morse²⁾ zwei Literflaschen A und B (Fig. 73), deren doppelt durchbohrte Stopfen zwei Glasröhren a und b tragen. Die eine Flasche ist etwa zu $\frac{1}{3}$ mit Wasser, die andere mit ebenso viel Salzsäure gefüllt; die Flüssigkeiten werden zum Sieden erhitzt, so dass die Luft durch die

Fig. 73.



Röhre a entweicht. Um den Zufluss aus den Flaschen in das 7 Centim lange Rohr C zu unterbrechen, schiebt man die Röhre d und e so tief, dass die Spitzen in die Bohrungen des unteren Stopfens treten, welche durch Glasstäbe geschlossen sind. Hebt man Rohr d, öffnet Quetschhahn k und saugt am Schlauche m, so füllt sich das Rohr C aus der Flasche A. Man wiegt in das Rohr i etwa 0,2 Grm. Zinkstaub ab, fügt ausgekochtes Wasser hinzu, mischt und schiebt einen mit Wasser getränkten Stopfen aus Glaswolle bis auf das Gemisch. Man bringt nun das Rohr i in der Flasche D in die Lage Fig. 73 und lässt durch Oeffnen der Quetsch-

1) Bullet. Soc. chim. 42 S. 573.

2) Amer. chem. Journ. 1885 S. 52.

hähne k , q und n Wasser sowie Salzsäure eintreten und erwärmt die Flasche. Der entwickelte Wasserstoff wird im Messrohre E aufgefangen.

Wismuth-, Arsen- und Antimonverbindungen.

W. Reiser¹⁾ zeigt, dass der widerliche knoblauchartige Geruch, welcher nach dem Einnehmen von Wismuthsubnitrat zuweilen auftritt, auf eine geringe Verunreinigung mit Tellur zurückzuführen ist. Um die Menge zu bestimmen, welche diesen Geruch noch hervorruft, machte derselbe eine Anzahl Lösungen von Tellurdioxyd, deren stärkste 0,1 in 1 Kubikcentim., deren schwächste 0,0001 Milligrm. in 1 Kubikcentim. enthielt. 5 Grm. der ersten Lösung wirkten in 35 Minuten und der Geruch haftete 75 Stunden; 5 Grm. der letzten Lösung wirkten nach 75 Minuten und liessen den Geruch noch nach 30 Stunden erkennen. Die physiologische Probe weist also in diesem Fall Mengen nach, welche auf chemischem Wege nicht mehr erkannt werden können, denn 0,0005 Milligrm. rufen den specifischen Geruch noch hervor. Die Verbindung ist wahrscheinlich eine Aethylverbindung des Tellurs (vgl. S. 175).

Zur Darstellung arsensaurer Salze wird nach E. A. Mebus in New-York (D. R. P. Nr. 31 149) in einem geeigneten Gefässe eine Mischung von Salpeter und Arsenik mit Arsensäurelösung übergossen, worauf zur Beförderung der Reaction nach Bedarf Dampf eingeleitet wird. Die entweichenden salpetrigen Dämpfe werden in gewöhnlicher Weise durch Luft und Wasser zu Salpetersäure oxydirt, welche entweder für sich besonders aufgesammelt werden kann, oder zweckmässiger aus den höher gelegenen Condensatoren in den Entwicklungsapparat zurückfliesst und neue Mengen von Arsenik oxydirt, bis endlich durch Verlust von Salpetersäure der Process zum Stillstande kommt. Anstatt zu der Mischung von Salpeter und Arsenik Arsensäurelösung fliessen zu lassen, kann man zu einer Mischung von Arsenik und Arsensäure eine Lösung von Salpeter geben.

Zum Fällern des Arsens als Schwefelarsen aus arsensauren Salzen versetzt Ch. de la Harpe²⁾ die Lösung mit Schwefelammonium und Ammoniak, erwärmt auf 80 bis 90° und setzt allmählich Salzsäure zu.

Der Uebergang der Arsenigsäure aus dem amorphen, glasartigen in den krystallinischen Zustand wird nach Cl. Winkler³⁾ durch Wasser bewirkt.

H. Beckurts⁴⁾ empfiehlt zur Nachweisung von Arsen in Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, kohlensaures und phosphor-

1) Deutsche Med.-Zeit. 1885 S. 16.

2) Bullet. de Mulhouse 1885 S. 247.

3) Journ. f. prakt. Chemie 31 S. 247.

4) Pharm. Centralh. 1885 S. 8.

saures Natrium, welche Schwefligsäure und Phosphorigsäure bez. deren Salze enthalten können, vor der Prüfung auf Arsen zur Oxydation dieser Säuren, welche zur Bildung von Schwefel- bez. Phosphorwasserstoff Veranlassung geben, mit Bromwasser bis zur gelben Färbung zu versetzen, dann den Ueberschuss von Brom mit Phenolwasser zu fällen, nun durch Zink Wasserstoff zu entwickeln und diesen auf mit Silbernitrat getränktes Papier wirken zu lassen. Man kann so 0,002 Milligrm. Arsen nachweisen. Der von der Pharmacopöe empfohlene Zusatz von Jod kann wie Salzer¹⁾ zeigte, die Arsennachweisung verhindern (vgl. J. 1884. 412).

Nach Schlickum²⁾ kann man in folgender Weise noch 0,05 Milligrm. Arsen nachweisen. Gibt man 10 bis 20 Milligrm. Natriumsulfit in eine Lösung von 0,3 bis 0,4 Grm. Zinnchlorür und 3 bis 4 Grm. Salzsäure, so entsteht nicht allein Schwefligsäure, sondern auch Schwefelwasserstoff durch die reducirende Einwirkung des Stannochlorids auf die Schwefligsäure. Ueberschichtet man diese Lösung vorsichtig mit arsenhaltiger Salzsäure, so entsteht selbst bei $\frac{1}{20}$ Milligrm. As_2O_3 sofort auf der Grenzlinie beider Schichten ein gelber Ring von As_2S_3 , der sich allmählich nach oben hin verstärkt und bei $\frac{1}{2}$ Milligrm. As_2O_3 in wenigen Minuten die ganze obere Säureschicht gelb färbt.

Der Verein für chemische Industrie hat beim Reichskanzler um den Erlass des folgenden Gesetzes über die gewerbliche Verwendung giftiger Farben gebeten:

§ 1. Giftige Farben im Sinne dieses Gesetzes sind alle diejenigen Farbstoffe und Farbenzubereitungen, welche enthalten:

A. Antimon (Spiessglanz), Arsenik, Blei, Chrom, ausgenommen Chromoxyd, Kupfer, Quecksilber, ausgenommen Zinnober, Gummigutti, Pikrinsäure.

B. Baryum, ausgenommen Schwerspath (schwefelsaures Baryt), Calcium, Zink, Zinn.

§ 2. Die im § 1 A. und B. bezeichneten Farbstoffe und Farbenzubereitungen dürfen zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkaufe bestimmt sind, nicht verwendet werden.

§ 3. Die Aufbewahrung und Verpackung von zum Verkauf bestimmten Nahrungs- und Genussmitteln in Umhüllungen oder in Gefässen, welche unter Verwendung der im § 1 unter A. bezeichneten giftigen Farbstoffe und Zubereitungen derart hergestellt sind, dass ein Uebergang des Giftstoffs in den Inhalt der Umhüllung oder des Gefässes stattfinden kann, ist verboten.

§ 4. Die Verwendung der im § 1 unter A. bezeichneten giftigen Farben mit Ausnahme von Chromgelb (chromsaures Blei) in Firniss oder Oelfarbe zur Herstellung von Spielwaaren ist verboten.

1) Pharm. Zeit. 1884 S. 850.

2) Pharm. Zeit. 1885 S. 465.

§ 5. Die Verwendung der mit Arsenik dargestellten Farben zur Herstellung von Tapeten ist verboten.

§ 6. Die Verwendung der mit Arsenik dargestellten Kupferfarben zum Anstreichen von Wänden sowie zum Färben von Stoffen, welche zur Herstellung von Bekleidungsgegenständen dienen, ist verboten.

§ 7. Das gewerbsmässige Verkaufen und Feilhalten von Nahrungs- und Genussmitteln, welche den Vorschriften der §§ 2 und 3 zuwider hergestellt, aufbewahrt oder verpackt sind, sowie von Spielwaaren, Tapeten und Bekleidungsgegenständen, welche den Vorschriften der §§ 4. 5 und 6 zuwider hergestellt sind, ist verboten.

§ 8. Mit dem Inkrafttreten dieses Gesetzes werden alle bestehenden landesgesetzlichen und polizeilichen Vorschriften der einzelnen Bundesstaaten, sowie die Kaiserl. Verordnung vom 1. Mai 1882 betr. die Verwendung giftiger Farben aufgehoben.

Der Verein glaubt, die bis jetzt vorliegenden Schwierigkeiten dadurch zu beseitigen, dass er die im § 1 als giftig bezeichneten Farbstoffe nach Maassgabe ihrer Gesundheitsgefährlichkeit in zwei Klassen theilte, die gefährlicheren von der gewerblichen Verwendung unbedingt ausschloss. die ungefährlicheren, mit Salzen von Baryum, Cadmium, Zink oder Zinn hergestellten Farben dagegen zur Verwendung bei der Herstellung von Spielwaaren, Buntpapier und Textilstoffen zuzulassen beantragt. — Schon seit vielen Jahren ist es das ernste und erfolgreiche Bestreben der Lackfarbenfabrikanten, die giftigen Mineralfarben vollständig durch unschädliche, organische Farbstoffe enthaltende Lacke zu ersetzen. Wenn aber letztere diejenigen Eigenschaften besitzen sollen, die von einer guten Lackfarbe verlangt werden, nämlich Unlöslichkeit in Wasser, Lebhaftigkeit der Farbe und Deckkraft, so sind zu ihrer Darstellung Zinn, Zink und Baryumsalze unbedingt erforderlich. Die betreffenden organischen Farben werden gewöhnlich mit Blanc fixe, Thonerde, Gyps und ähnlichen weissen körpergebenden Stoffen gemischt und dann mit der Lösung eines der genannten Metallsalze in unlösliche Verbindungen übergeführt. Diese Metallsalze durch andere Fällungsmittel zu ersetzen, ist trotz aller Bemühungen bisher nicht gelungen. Wie aus den, bei der Berathung der Kaiserlichen Verordnung vom 1. Mai 1882 vorgelegten wissenschaftlichen Gutachten hervorgeht, können solche organischen Farblacke bis zu 5 Proc. Zinn (als Zinnsäure), 2 Proc. Baryum (als kohlen-saures Baryt), 2 Proc. Zink (als Zinkoxyd) enthalten. Von den Cadmiumverbindungen ist die einzige für die Farbenfabrikation verwendbare das Schwefelcadmium, welches in den organischen Säften vollständig unlöslich und also für die menschliche Gesundheit unschädlich ist. Mit 1 Kilogramm einer 5 Proc. Zinn enthaltenden Farbe können 200 Bogen Papier bestrichen werden. Ein Bogen enthält demnach 0,25 Grm. Zinn, und da aus einem derartigen Bogen etwa 16 Umhüllungen für Bonbons u. dgl. herzustellen sind, so ergibt sich für jede einzelne ein Gehalt an Zinn von 0,0156 Grm. Angenommen, dass wirklich ein Theil der Farbe sich dem Nahrungsmittel und durch dieses dem menschlichen Organismus mit-

theilte, so wird doch kaum ein Arzt die Möglichkeit behaupten, dass diese geringe Menge Zinn, welche in Form von Zinnsäure vorhanden ist, eine gesundheitsschädliche Wirkung auszuüben im Stande sei. Ebenso verhält es sich mit den im § 1 B. als giftig bezeichneten Farben, welche zur Herstellung von Spielwaaren verwendet werden. Ein organischer Farblack mit 5 Proc. Zinn, dick auf Holz aufgestrichen, enthält auf einer Fläche von 10 Quadratcentim. 0,0125 Grm. Zinn in Form unlöslicher Zinnsäure. Ein Kind, welches die Gewohnheit hat, sein Spielzeug in den Mund zu nehmen, würde also, selbst wenn es täglich 10 Quadratcentim. des Aufstrichs vollständig aufleckte, immer nur so geringe Mengen Zinnsäure in sich aufnehmen, dass an eine Schädigung auch des zartesten Organismus nicht zu denken wäre.

Nach Versuchen von G. v. Knorre¹⁾ entspricht die Zusammensetzung des antimonsauren Kaliums bei 100° getrocknet der Formel: $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 2H_2O$, die des sauren Salzes: $2K_2O, 3Sb_2O_3 + 7H_2O$, des antimonsauren Natriums, kalt gefällt, der Formel $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 6H_2O$.

Zur Herstellung antimonhaltiger Stoffe wird nach M. B. Vogel in Lindenau (D. R. P. Nr. 30 194) eine wässrige Traubenzuckerlösung mit 20proc. Kalkmilch versetzt und 4 Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Dann wird der überschüssige Kalk ausgefällt und abfiltrirt und die mit Salzsäure sauer gemischte Lösung bei 40° mit Antimonoxyd digerirt. Anstatt die Zuckerlösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst zu überlassen, wird vortheilhaft eine grössere Menge Kupfervitriol hinzugefügt und anfänglich bei 25°, zuletzt allmählich steigend, bei 40° Luft hindurchgeblasen. Die Gegenwart des Kupferoxyds verhindert die Dunkelfärbung der Lösung.

Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlensäure.

Zur ununterbrochenen Entwicklung von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure u. dgl. füllt G. Tissandier²⁾ die betreffenden Stoffe (Zink, Schwefeleisen, Marmor u. dgl.) in den Glaszylinder *M* (Fig. 74 S. 328), an welchem durch Drahtbügel *G* das Zuflussrohr *A* für die aus Hahn *R* ununterbrochen zutropfende Säure befestigt ist. Die gebildete Salzlösung fliesst durch ein U-förmiges Rohr *T* ab, das entwickelte Gas entweicht in einem gleichmässigen Strome durch Rohr *D* (vgl. J. 1884. 416).

Weniger empfehlenswerth ist der Apparat von Ch. Cloez³⁾.

C. Reinhardt⁴⁾ beschreibt einen Apparat zur Entwicklung von Gasen, Schwefelwasserstoff u. dgl. Fig. 75 (S. 328) zeigt einen etwa 20 Centim. weiten Kugelaufsatz *a* mit dem Hahne *b* und dem unten

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2353.

2) Genie civ. 6 S. 224.

3) Bullet. Soc. chim. 43 S. *102.

4) Dingl. polyt. Journ. 257 S. *73.

umgebogenen Abflussrohr *c*. Diese Umbiegung hat den Zweck, die specifisch schwere Eisenchlorürlösung, welche unten sich ansammelt, nicht aufzurühren, was beim Inbetriebsetzen des Apparates stattfinden kann. In den Behälter *d* wird durch den Ansatz *h*, welcher mit einem Gummistopfen verschlossen ist, Schwefeleisen eingefüllt, während durch das Hahnrohr *i* das Schwefelwasserstoffgas in die zu fällende Lösung

Fig. 74.

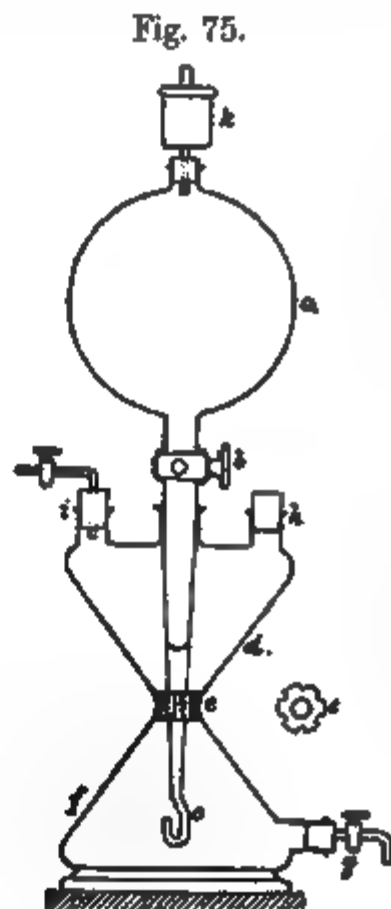


Fig. 76.



Fig. 77.



nach erfolgter Waschung geleitet werden kann. Die Ansätze *i* und *h* sind im Durchmesser gleich weit, so dass man die Stopfen leicht wechseln kann. Da der Kugelaufsatz *a* drehbar ist, so kann man den Hahn *b* nach rechts, links, vorn oder hinten bringen. Das Gefäß *d* steht durch die am Gummistopfen *e* angebrachten rinnenförmigen Einkerbungen mit dem Behälter *f*, welcher mit einem Ansätze und Abflusshahne *g* versehen ist, in Verbindung. Man stellt am besten den ganzen Apparat auf einen Holzklotz o. dgl., damit bequem unter den Hahn *g* ein zur Aufnahme der stumpf gewordenen Säure bestimmtes Gefäß untergesetzt werden kann. — Oben auf dem Kugelaufsatz *a* sitzt ein mit etwas Kalilauge gefüllter Absorptionsapparat *k*. Bei dem aus lackirtem Weissblech gefertigten Apparate Fig. 76 ist ein durch zwei Gummistopfen geführtes Glasrohr *a* mit dem oben geschlossenen, unten offenen und mit kleinen Einschnitten versehenen Hohlzylinder *b* verbunden: das Gas steigt durch das Rohr *a*, kommt in den Raum *b*, verdrängt darin die Kalilauge und tritt unten durch die Einschnitte, die Kalilauge durchstreichend, in den Raum *c*. Zu erwähnen ist noch, dass der Behälter *b*

oben mit einem kleinen Bleiring belastet ist. — Fig. 77 (S. 328) zeigt eine Construction, welche ganz in Glas ausgeführt ist. Das durch das Rohr *a* in den Raum *b* eintretende Gas tritt durch die an der Umfläche des Gummistopfens *d* angebrachten Rinnen in den oben ganz offenen Raum *c*.

A. Stamm in Leadville, Nordamerika (*D. R. P. Nr. 29 847) will dadurch einen ununterbrochenen Strom Sauerstoffreicher Luft aus atmosphärischer Luft gewinnen, dass mittels 4 Schieber *v*₁ bis *v*₄, welche auch verbunden sein können, wie Fig. 78 und 79 zeigen,

Fig. 78.

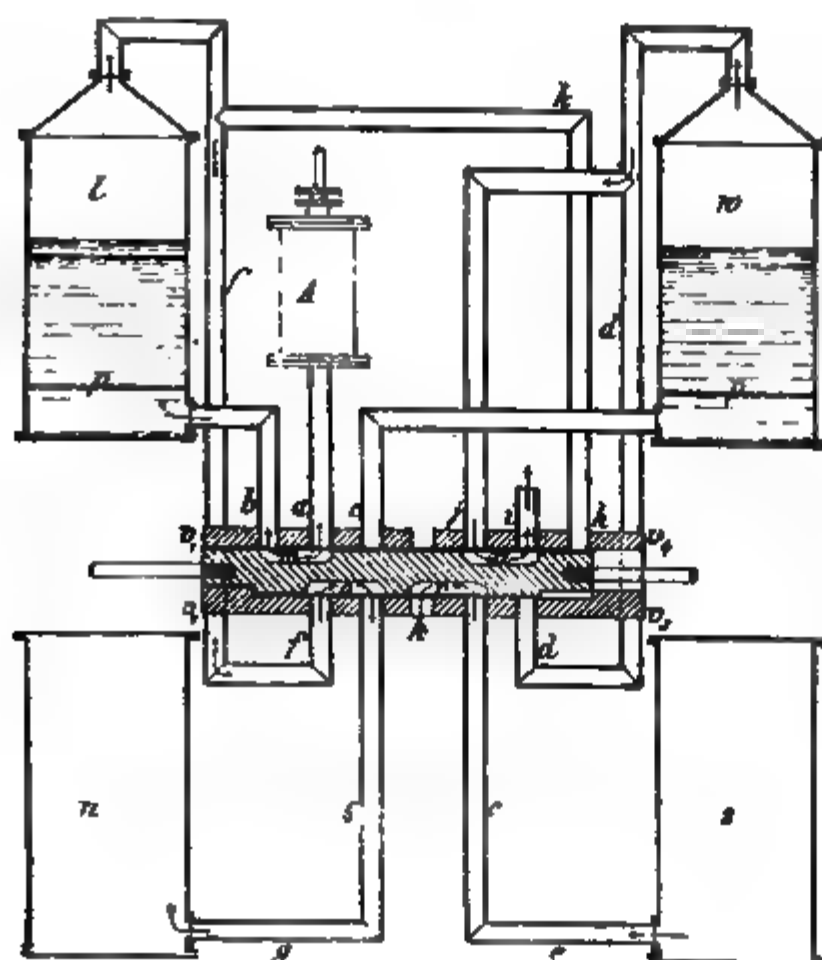


Fig. 79.

die Bewegungsrichtung der Gase durch die betreffenden mit Wasser gefüllten Behälter selbstthätig umgestellt wird. Die durch Luftpumpe *A* gelieferte Luft gelangt durch das Rohr *a* nach dem Schieber *v*₁, dessen Kanal *m* eine Verbindung zwischen den Rohren *a* und *b* herstellt, und geht weiter durch das Rohr *b* nach dem unteren Theil des Wasserbehälters *l*. Der Schieber geht dann in die zweite Stellung Fig. 79, in welcher das Rohr *b* abgesperrt und die Verbindung zwischen den Röhren *a*

und *c* hergestellt ist. Die gepresste Luft geht alsdann durch das Rohr *c* nach dem unteren Theil des Wasserbehälters *w*. Auf diese Weise werden diese Behälter *l* und *w* mit gepresster Luft abwechselnd gefüllt. Die in dem Behälter *l* durch den Siebboden *p* gepresste Luft steigt nun durch die feinen Löcher aufwärts, wobei eine grössere Menge Sauerstoff der Luft von dem Wasser absorbiert wird, welche in direktem Verhältnisse zu dem Drucke steht, der gerade am Ende der ersten Periode in dem Wasserbehälter herrscht. Derjenige Theil der eingeführten Luft, welcher nicht durch das Wasser zurückgehalten wird, geht sodann aus dem Behälter *l* durch das Rohr *f* nach dem Schieber *v₂*, wo die Luft durch den Kanal *o* weiter in das Rohr *g* und in den Stickstoffbehälter *n* gelangt. — Derselbe Vorgang wiederholt sich in dem Behälter *w*, indem die Luft in feinen Strömen nach oben steigt, nachdem ein Theil vorher von dem Wasser zurückgehalten worden ist und nun, zumeist aus Stickstoff bestehend, durch das Rohr *d* vom Behälter *w* nach dem Kanale *r* des Schiebers *v₃* gelangt. Von hier wird die Luft durch das Rohr *e* nach dem zweiten Stickstoffbehälter *s* geleitet, woselbst sie so lange verbleibt, bis die Schieber wiederum von Neuem gewechselt haben. Während der zweiten Periode nehmen die Schieber die Stellung Fig. 79 ein, wobei das Rohr *h* offen, das Rohr *f* dagegen durch Schieber *v₂* geschlossen ist. Die Verbindung zwischen dem Wasserbehälter *l* und dem Stickstoffbehälter *n* ist somit ebenfalls geschlossen und der Stickstoff selbst von dem Inhalte des Behälters *l* getrennt. Alsdann scheidet sich die absorbirte Luft selbst von der Flüssigkeit in *l* aus und geht durch Rohr *h* und Kanal *u* in das Rohr *i*, von wo aus sie in einen geeigneten Behälter oder nach dem Gebrauchsorte geleitet wird. Dann sind alle Schieber wieder in die Stellung Fig. 78 gelangt, in welcher das Rohr *j* geöffnet und Rohr *d* geschlossen ist. In Folge dessen ist die von den Flüssigkeiten des Behälters *w* absorbirte, an Sauerstoff reichere Luft von dem Stickstoffe im Behälter *s* getrennt: diese Luft gelangt vom Wasserbehälter *w* durch das Rohr *j* und den Kanal *u* nach dem Rohre *i*, von wo aus sie in einen geeigneten Behälter oder nach dem Gebrauchsorte geleitet wird. Auf diese Weise wird die an Sauerstoff reichere Luft fortwährend gebildet und von den die absorbirenden Flüssigkeiten enthaltenden Behältern in regelmässiger Folge abwechselnd geliefert. Die Stickstoff haltige Luft des Behälters *n* entweicht durch Rohr *g*, Kanal *o* und Ausströmung *k* in die Atmosphäre. Während der dritten Periode befinden sich die Schieber wieder in der Stellung Fig. 78, in welcher das von dem Stickstoffbehälter *s* kommende Rohr *e* geöffnet ist und die in dem Behälter befindliche Stickstoff haltige Luft durch den Kanal *r* und die Ausströmung *k* in die Atmosphäre austreten kann. Die Entleerung der Stickstoff haltigen Luft aus dem Behälter *n* findet demnach statt, wenn aus dem zugehörigen Wasserbehälter *l* sich die Sauerstoff haltige Luft abscheidet, und dasselbe tritt bei den Behältern *w* und *s* ein.

S. v. Wroblewski¹⁾ beschreibt ausführlich die Verwendung des siedenden Sauerstoffes, Stickstoffes, Kohlenoxyds und der atmosphärischen Luft als Kältemittel (vgl. J. 1884. 419). Der kritische Zustand ist für Stickstoff —146,4° bei 32 Atm., für Kohlenoxyd —141,3° bei 34,4 Atm., für Sauerstoff —118° bei 50 Atm. Die Spannkraft für Stickstoff bei —193° 74 Centim., für Kohlenoxyd bei —190° 73,5 Centim., für Sauerstoff bei —181,5° 74 Centim. Beim Sieden der atmosphärischen Luft entweicht zuerst wesentlich Stickstoff (s. Eis).

Zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes misst Martinon²⁾ den mit Braunstein in alkalischer Lösung entwickelten Sauerstoff. — Nach Hanriot³⁾ ist die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes mit Braunstein nicht vollständig.

H. und J. F. Beins in Groningen (*D. R. P. Nr. 30 192) wollen flüssige Kohlensäure durch Erhitzen von Natriumbicarbonat herstellen, so dass sich die entwickelte Kohlensäure durch eigenen Druck verflüssigt. Die hierzu verwendete Retorte A (Fig. 80) besteht aus einem starkwandigen Cylinder, dessen oberer Abschluss von einem kräf-

Fig. 80.

tigen, den Abführungskanal für die Kohlensäure enthaltenden Deckel F und dessen unterer Abschluss durch einen Boden gebildet wird, in welchen ein unten offenes, oben geschlossenes Rohr B eingefügt ist. Die auf dem Herde D entwickelte Flamme strömt, nachdem dieselbe im

1) Monatsh. f. Chemie 1885 S. 204 u. 620; Annal. d. Phys. 25 S. *371; Compt. rend. 100 S. 979.

2) Bullet. Soc. chim. 42 S. *449.

3) Compt. rend. 100 S. 172.

Rohre *C* aufgestiegen ist, in der Richtung der Pfeile zuerst zwischen den Wandungen von *C* und *B* nieder und steigt dann in dem Raume zwischen der Retorte und dem Mantel *E* des Ofens empor, um von hier aus nach der Esse abgeführt zu werden. Auf diese Weise ist die Füllung der Retorte der Einwirkung einer sehr bedeutenden feuerberührten Fläche ausgesetzt. Damit der Deckel *F*, insbesondere die Bleipackung desselben, nicht zu sehr unter der hohen Temperatur der Retorte leidet, ist oberhalb des Deckels ein mit dem Wasserzuführungsrohre *a* und dem Wasserabführungsrohre *b* versehenes Kühlgefäß *G* angeordnet. Eine Anzahl Hähne *h* und Manometer *m* vervollständigen den Apparat. Das in der Retorte entwickelte Kohlensäuregas wird mittels des Rohres *H* zunächst durch ein Kühlgefäß *J* geleitet, unter dessen Einwirkung der dem Gase beigemengte Wasserdampf, welcher sich aus dem Krystallwasser der Retortenfüllung gebildet hat, zur Verflüssigung gebracht wird. Dann führt die Leitung *H* das Gemisch von Kohlensäuregas und Wasser in den Cylinder *L*, in welchem sich letzteres ansammelt und mittels des Hahnes *l* entfernt werden kann. Die auf diese Weise entwässerte Kohlensäure wird hierauf zur Ausscheidung der aus den organischen Beimengungen der Retortenfüllung herrührenden Gase in ein System von zwei oder mehreren Cylindern *N* geführt, welche bis fast zu ihrer ganzen Höhe mit geglühter Kohle angefüllt sind und in einem Gefässe mit warmem Wasser stehen, damit sich nicht schon hier Kohlensäure verflüssigt. Dies geschieht erst in dem mit kaltem Wasser oder Eis umgebenen Cylinder *S*. — Um die gewonnene flüssige Kohlensäure unmittelbar zu wiegen, ist der Condensationscylinder *S* an den Arm eines Wagebalkens *I* gehängt, dessen anderer Arm die Wageschale *V* mit einem Gefässe *W* trägt, welches der allmählichen Gewichtszunahme von *S* entsprechend mit Wasser oder körnigem Materiale bis zur Herstellung des Gleichgewichtes nachgefüllt wird. Damit die Beweglichkeit des Behälters *S* nicht zu sehr beeinträchtigt ist, kann der Anschluss des Rohres *O* an denselben biegsam hergestellt werden ¹⁾.

H. Herberts in Barmen (* D. R. P. Nr. 32 641 und 33 625) verwendet zur Herstellung von Kohlensäure aus Natriumbicarbonat eine Anzahl über einander liegender Kessel mit Rührern, welcher das eingefüllte Bicarbonat allmählich durch Rohre von einem Kessel zum anderen schiebt. Die beiden unteren Kessel werden durch einen Dampfmantel geheizt. Das einfache Carbonat verlässt den unteren Kessel. In der Kühlschlange soll sich Wasser, Ammoniak u. dgl. niederschlagen und abfließen, während die Kohlensäure durch einen Behälter mit Schwefelsäure und einen mit Chlorkaliumlösung gefüllten Behälter zum Gasometer geht, um dann verflüssigt zu werden ²⁾.

Zur Entwicklung von Kohlensäure schüttet H. Brinch in Köln (*D. R. P. Nr. 33 117) die Marmorstücke durch die Füllöffnung d

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chem. Technologie des Wassers S. 375.

2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 258 S. *181; Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885 S. 267.

(Fig. 81) auf den Siebboden α und giesst die Säure durch den Trichter C ein. Die Kohlensäure entweicht durch Rohr e in das Waschgefäß B , wobei die Spannung des Gases in bekannter Weise durch die Länge des Rohres k bedingt wird. Die Kohlensäure geht aus der Abtheilung f durch Rohr g in das Waschwasser und entweicht durch Rohr h . Die Abtheilung f soll das Zurücktreten des Waschwassers in das Entwicklungsgefäß verhüten.

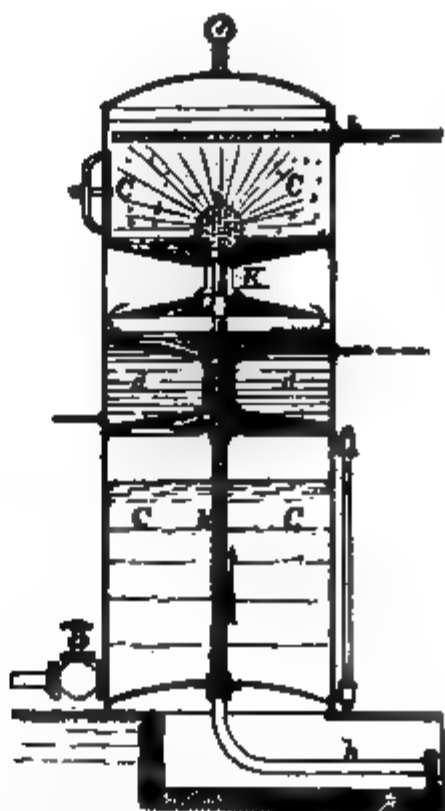
A. Scholvien in Tedingen (*D. R. P. Nr. 32 645) macht den keineswegs empfehlenswerthen Vorschlag bei Kohlensäureentwicklungsapparaten die theilweise gebrauchte Säure mit der noch frischen fortwährend zu mischen (J. 1884. 420).

Zur Gewinnung von Kohlensäure aus Mineralwasser wird nach J. Eigel in Zollhaus (*D. R. P. Nr. 32 447) mittels einer Luftpumpe durch Rohr b (Fig. 82) im Raume C ein Vacuum erzeugt, in

Fig. 81.



Fig. 82.



Folge dessen das kohlensäurehaltige Wasser im Rohre h aufsteigt und durch Brause i fein vertheilt ausspritzt. Dasselbe läuft sodann über die Vertheilungsplatten s auf die durch Dampf geheizte Trommel d nach dem unteren Theile des Behälters e , von wo es durch eine Pumpe abgeführt wird. Die entweichende Kohlensäure wird durch Rohr b zur weiteren Verwendung abgeführt.

Um Kohlensäure bequem versenden zu können, will dieselbe G. Stange in Heide (D. R. P. Nr. 30 849) in mit Holzkohle gefüllte Behälter pressen. Die Wiedergewinnung der von der Holzkohle aufgesaugten Kohlensäure, um dieselbe beim Ausschank, Heben und Conser-

viren des Bieres zu benutzen, geschieht durch Entlastung. Da die Holzkohle unter mehreren Atmosphären Ueberdruck gesättigt ist, so lässt sie die diesem Drucke entsprechende Menge Kohlensäure in gasförmigem Zustande wieder austreten, wenn der Druck verringert wird. Man braucht also bloss den an dem Behälter befindlichen Auslasshahn mit der Leitung zu dem Windkessel der gewöhnlichen Bierdruckapparate zu verbinden, um diesen mit Kohlensäure von dem gewünschten Ueberdrucke zu füllen. Die dabei in der Holzkohle zurückbleibende Kohlensäure kann durch Auspumpen auch noch gewonnen werden, wird aber zweckmässiger darin gelassen, um beim nächsten Füllen wieder mit verwendet zu werden.

Um das Eigengewicht der in Wasser gelösten Kohlensäure zu bestimmen, hat A. Blümcke ¹⁾ trockene Kohlensäure in ein Rohr gepumpt; dann wurde destillirtes Wasser eingepresst. Um dabei die Absorption möglichst gross zu machen, wurde der Wasserstrahl durch eine äusserst feine Oeffnung eingespritzt, welche so angebracht war, dass der Strahl in einer Entfernung von ungefähr 2 Millim. vom obersten Theile des Rohres dasselbe der ganzen Länge nach durchsetzen musste. Nach dem Einpumpen von je 100 Kubikcentim. Wasser wurden Druck und Temperatur abgelesen, aus diesen und dem nicht mit Wasser gefüllten Volumen des Rohres die nicht absorbirte Kohlensäuremenge berechnet, womit dann sofort der Gehalt der Lösung bekannt war. Das specifische Gewicht der erhaltenen Lösung wurde durch eingeschlossene Schwimmer bestimmt. Von den mitgetheilten Ergebnissen mögen nur folgende angeführt werden:

Vol. CO ₂ auf 1 Vol. Wasser	Anfangsdruck	Enddruck	Temperatur im Mittel	Spec. Gew.
1,6	2,5	2,1	2,7	1,00065
1,8	2,7	2,0	2,8	1,00075
4,7	5,3	4,9	3,0	1,00218
5,3	5,9	5,7	2,9	1,00225
7,8	7,9	8,1	3,0	1,00330
10,7	10,9	11,1	2,8	1,00451
12,5	13,0	13,6	3,7	1,00481
13,3	14,1	14,2	2,7	1,00530
14,0	14,5	14,9	3,8	1,00539
15,3	15,5	16,2	4,3	1,00580
16,4	17,1	18,0	2,6	1,00571
20,3	21,1	25,1	4,0	1,00792
21,1	22,3	26,3	3,5	1,00809
24,5	26,3	30,1	3,1	1,01012
25,2	27,0	31,5	3,4	1,00974
32,0	32,3	36,6	4,5	1,01170
33,4	34,3	36,6	3,1	1,01181
34,6	35,9	36,8	4,5	1,01253

1) Annal. d. Physik 23 S. 404.

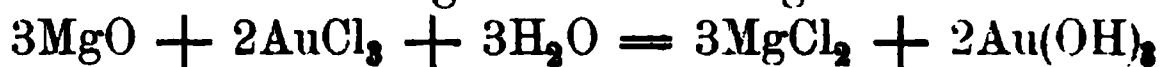
Für praktische Zwecke, z. B. Mineralwasserfabrikation, wird man daher annehmen dürfen, dass bei diesen Temperaturen unter den verschiedenen Drucken das Wasser gleiche Raumtheile Kohlensäure löst, da unter den vorliegenden Versuchsbedingungen doch kaum eine völlige Sättigung des Wassers erzielt ist. Es scheint danach, dass die Kohlensäure im Wasser nicht als Gas, sondern als Flüssigkeit zu betrachten ist.

Sonstige anorganisch-chemische Verbindungen.

Der Goldpurpur wurde von M. Müller¹⁾ untersucht. Von der Ansicht ausgehend, dass die rothe Farbe des Goldpurpurs durch äusserst fein vertheiltes metallisches Gold bedingt ist wurde zunächst ein Purpur mit Magnesia hergestellt. Versetzt man in Wasser aufgeschlämmtes Magnesiumoxyd (käuferliche Magnesia usta) mit einer Goldchloridlösung und erwärmt unter Umschwenken kurze Zeit bis nahe dem Siedepunkte des Wassers, so wird aus der Flüssigkeit alles Gold als Oxyd durch die Magnesia gefällt, die in äquivalenter Menge als Chlormagnesium in Lösung geht. Das ausgeschiedene Goldoxyd oder auch eine Verbindung von Goldoxyd mit der Magnesia (goldsäure Magnesia) lagert sich ganz gleichmässig auf die überschüssige, nicht in Wirkung getretene Magnesia ab, diese schwach gelb färbend. Filtrirt man nun, so erhält man nach dem Auswaschen und Trocknen ein schwach gelbgefärbtes lockeres Pulver, welches im Trockenschranke schon an der Oberfläche einen schwach röthlichen Schein angenommen hat. Wird das Pulver im Platintiegel auf Rothglühhitze gebracht, so verliert die hydratische Magnesia das chemisch gebundene Wasser und das Goldoxyd seinen Sauerstoff, geht dabei in metallisches Gold über. Da nun bei entsprechendem Ueberschuss von Magnesia das Gold in zartester Vertheilung hinterbleiben d. h. die Magnesiakörnchen mit einer dünnen Goldschicht umkleidet werden müssen, so erscheinen diese aus demselben Grunde roth, wie nach oben mitgetheilten Versuchen die dünn vergoldete Porzellanplatte roth erscheint. Es ist in der That sehr überraschend, mit welcher Schnelligkeit sich die Röthung durch die ganze Masse hindurch vollzieht und wie intensiv selbst die geringsten Mengen Gold noch zu färben vermögen. Man erhält bei richtig gewählten Verhältnissen Magnesiagoldpurpure von einem Feuer und einer Stärke der Färbung, wie dieses die nach dem alten Verfahren hergestellten Zinngoldpurpure niemals zeigen. Nach dem beschriebenen Verfahren bereitete Magnesiagoldpurpure zeigen bei 25 Proc. Goldgehalt eine satte carminrothe Färbung, aber selbst bei einem Goldgehalt von 0.1 Proc. ist eine rosa Färbung noch deutlich wahrnehmbar. Mag man auch bei der Herstellung noch so schnell und flüchtig verfahren, mag der Goldgehalt hoch oder sehr gering sein, man entdeckt mit Hülfe des Mikroskops keinerlei Unregelmässigkeiten der Färbung; sämtliche

1) Journ. f. prakt. Chemie 30 S. 252.

Magnesiatheilchen sind völlig gleichmässig gefärbt. — Um die Abstufungen der Färbung der Magnesiagoldpurpure kennen zu lernen, wurde durch Auflösen einer abgewogenen Menge chemisch reinen Goldes in Königswasser, vorsichtiges Abdampfen der Lösung bis zur Krystallisation und Verdünnen auf ein bestimmtes Volumen eine Goldlösung von bekanntem Gehalte hergestellt. Sodann wurde gebrannte Magnesia mit kaltem Wasser zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit aufgeschlämmt, von der Goldlösung eine entsprechende Menge hinzupipettirt und nach dem Umschwenken das Ganze auf dem Wasserbade bis nahe dem Siedepunkte, etwa 5 Minuten erhitzt, wobei der Kolben in steter Bewegung gehalten wurde. Nach dem Filtriren und Auswaschen, bis das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat nicht mehr auf Silberlösung reagierte, wurde der Rückstand bei 110° getrocknet und schliesslich im Platintiegel über dem Bunsen-Brenner geglüht. — Da Goldchlorid mit Magnesia bei Gegenwart von Wasser sich im Sinne folgender Gleichung:



umsetzt, also eine gewisse Menge Magnesia an Chlor gebunden in die Lösung eingeht, so muss man, wenn es sich darum handelt, ein Präparat von genauer Zusammensetzung herzustellen, hierauf Rücksicht nehmen. Um beispielsweise einen Magnesiagoldpurpur von 20 Proc. Goldgehalt zu bereiten, sind auf 20 Grm. Gold als Chlorid nicht 80 Grm. gebrannte Magnesia, sondern rund 84 Grm. zu nehmen. Die so hergestellten Magnesiagoldpurpure haben bei verschiedenem Goldgehalte etwa das nachfolgende Aussehen:

33,5	Proc. Gold	braunroth (offenbar schon Gold in compacterer Form enthaltend).
25	„	„ dunkelcarminroth,
20	„	„ sattecarminroth,
10	„	„ hellcarminroth,
5	„	„ sehr sattes Rosa,
3	„	„ rosa
1	„	„ lichtrosa,
0,2	„	„ zartes Rosa,
0,1	„	„ sehr deutlich wahrnehmbarer rother Schein.

Bei noch geringerem Goldgehalte wird die Röthung nur dann unzweifelhaft erkannt, wenn man ungefärbte Magnesia zum Vergleiche daneben betrachtet. Als unerlässliche Bedingung hat es sich erwiesen, die goldoxydhaltige Magnesia vor dem Glühen durch sorgfältiges Auswaschen von allen Chlorverbindungen zu befreien; unterlässt man dieses, so entsteht ein weit hellerer Purpur und zwar um so heller, je mehr Chlorverbindungen noch vorhanden waren. Vielleicht sublimirt in diesem Falle ein Theil des Goldes als Goldchlorid. — Wurde die goldoxydhaltige Magnesia, um die rothe Farbe zu entwickeln, in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glase in einem Strome Wasserstoffgas geglüht, wo doch sicher jede Sauerstoffverbindung des Goldes Zersetzung erlitten hätte, so kam doch die rothe Farbe in gleicher Intensität zum Vorschein. Es zeigte sich nur ein Unterschied im Ton. Während beim Glühen unter Luftzutritt ein reines Roth sich entwickelte, entstand hier ein stark in's Violette

spielendes Roth. Ein Erhitzen im Leuchtgasstrome ergab ein ganz ähnliches Resultat, auch als die goldoxydhaltige Magnesia mit Oxalsäure gemischt und unter Luftabschluss geglüht wurde, entstand ebenfalls ein violettrother Purpur. — Es wurden ferner 200 Grm. der gut ausgewaschenen und getrockneten goldoxydhaltigen Magnesia in einer Porzellanschale in der durch Koks geheizten Chamottemuffel zum Glühen erhitzt. Eine nach etwa 30 Minuten herausgenommene Probe ergab, dass die Entwicklung der rothen Farbe von aussen nach innen erfolgte. Die Muffel wurde nun stärker erhitzt und nach ferner einer Stunde das Feuer unterbrochen. Nach dem Herausnehmen der Schale zeigte sich die überraschende Thatsache, dass der Inhalt vollkommen weiss geworden war. Der Versuch mit einer kleinen Probe unter denselben Verhältnissen wiederholt, ergab das gleiche Resultat; es wurde aber in diesem Falle analytisch festgestellt, dass der Goldgehalt, wie beabsichtigt, 10 Proc. betrug, es war demnach ein Goldverlust nicht eingetreten. Offenbar hatte sich durch die erhöhte Temperatur, die dem Schmelzpunkte des Goldes nahe lag, und die Dauer der Einwirkung derselben das Gold zu dichteren Theilchen zusammengezogen, und war somit die Bedingung der Rothfärbung aufgehoben. Es ist demnach bei Herstellung des Magnesiagoldpurpurs darauf zu achten, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt und nicht länger als nöthig andauert. — Zur Herstellung von Schmelzfarben sind die verschiedenen Magnesiagoldpurpure sehr gut zu verwenden.

Bei dem Versuche, einen Kalkgoldpurpur in derselben Weise darzustellen, wie dieses bei der Magnesia angegeben, ergab sich als Resultat, dass ein 10 Proc. Gold haltiger Kalkpurpur an Intensität nur einem 1 Proc. Gold haltigem Magnesiagoldpurpur gleichkam. — In diesem Falle ist jedenfalls die Cohäsion der Goldtheilchen weit grösser als die Adhäsion des Goldes zu den Kalktheilchen. Es zieht sich daher das Gold leicht zu grösseren Theilchen zusammen, die dann nicht mehr roth färben. — Mit Baryt waren nur sehr schlechte und unbestimmte Resultate zu erzielen, weil sich derselbe als zarte Milch nur schwer mit Wasser vertheilen lässt und beim Erwärmen ein zu bedeutender Antheil sich löst, der nach dem Erkalten in groben Krystallen wieder ausfällt. — Von den Versuchen Purpur mit schwefelsaurem Baryt herzustellen, ergab folgender das beste Resultat. Es wurden 10 Grm. frisch gefällter und gut ausgewaschener schwefelsaurer Baryt mit wenig Wasser zu einem leicht schwenkbaren flüssigen Brei angemacht und einige Tropfen Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction und 0,5 Grm. Gold als Chlorid hinzugefügt. Nach dem fernerem Hinzugeben von 10 Kubikcentim. einer nicht zu verdünnten Traubenzuckerlösung wurde unter fortwährender Bewegung gelinde erwärmt. Nach einiger Zeit hatte das Barytsulfat eine dunkelviolettrothe Farbe angenommen. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen entstand ein violettrothes Pulver, welches nach kurzem Glühen im Platintiegel eine reinrothe Farbe annahm, an Intensität etwa dem 2 bis 3proc. Gold haltigen Magnesiagoldpurpur gleichkommend. —

Die Kalkphosphatgoldpurpure sind kräftiger gefärbt als die deschwefelsauren Baryts. In der That bietet ja auch der gallertartig sich ausscheidende phosphorsaure Kalk dem Golde eine weit grössere Oberfläche dar, als der immerhin schwer und grob fallende schwefelsaure Baryt. Im letzteren Falle findet das sich ausscheidende Gold leichter Gelegenheit zu gröberen, nicht färbenden Massentheilen zusammenzugehen, als im ersteren Falle. — Auch ein Goldpurpur des kohlen-sauren Kalks wurde in gleicher Weise hergestellt. Ferner sind Zinkoxyd und Bleioxyd nach gleichem Verfahren durch Gold roth zu färben. — Zur Herstellung des Bleioxydgoldpurpurs wurden 14,89 Grm. Bleinitrat in Wasser gelöst und mit Natronlauge eben alkalisch gemacht. Zu der Flüssigkeit, in welcher jetzt 10 Grm. Bleioxyd suspendirt enthalten waren, wurden 0,5 Grm. Gold als Chlorid hinzugefügt. Das Gold ging sofort als Oxyd eine Verbindung mit dem Bleioxyd ein. Nach kurzem Schütteln hatte das Bleioxyd eine sattgelbe Färbung angenommen, während die darüberstehende Flüssigkeit vollkommen frei von Gold war. Es wurde nun eine Traubenzuckerlösung hinzugegeben und erwärmt. Nach kurzem Erhitzen färbte sich der Niederschlag dunkel und nahm schliesslich eine sattrothviolette Farbe an. Abfiltrirt und getrocknet wurde die Farbe etwas heller. Beim Erhitzen bis zur dunklen Rothglut schmilzt das Bleioxyd und erleidet der Purpur vollkommene Zerstörung. Nicht sehr günstige Resultate erhielt Müller bei Versuchen mit der Kieselsäure, so dass von allen bisher besprochenen Stoffen, die Magnesia die beste Grundlage für das fein vertheilte Gold abgab; auf ihr entwickelte sich die rothe Farbe am vorzüglichstsn. Weit vortheilhafter noch erwies sich die Thonerde, da ein Thonergoldpurpur von 0,1 Proc. Goldgehalt so intensiv gefärbt ist wie ein 0,5proc. Magnesiagoldpurpur.

Fügt man zu einer Alaunlösung so lange eine Lösung von kohlen-saurem Kali, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt und wird sodann Goldlösung hinzugegeben und gekocht, so entsteht, wenn die Menge des Goldes nicht zu gering bemessen wurde, ein gelbgefärbter Niederschlag und eine farblose Flüssigkeit. Letztere enthält, selbst nach längerem Kochen immer noch nicht unerhebliche Mengen Gold. Der Niederschlag von durch Goldoxyd gelb gefärbter Thonerde abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet nimmt eine röthliche Farbe an, welche beim Glühen violettroth, zuletzt rein roth wird. Da aber durch die ausgeschiedene Thonerde, nicht wie durch die Magnesia, das Gold als Oxyd vollständig niedergeschlagen werden kann, so wurden 92,13 Grm. Kalialaun in Wasser gelöst und zu der kalten Flüssigkeit 0,5 Grm. Gold als Chlorid und sodann eine Lösung von kohlen-saurem Kali bis zur stark alkalischen Reaction hinzugefügt. Bei dem nun folgenden Erhitzen blieb der Niederschlag weiss, bis die Flüssigkeit dem Kochpunkte nahe war, erst dann begann er sich langsam zu färben und ging allmählich in ein prachtvolles Scharlachroth über. Das Erhitzen wurde nun unterbrochen, der rothe Niederschlag abfiltrirt und getrocknet. Er hatte eine sattviolettrothe

Farbe mit einem geringen Stich ins Braune. Durch kurzes Glühen wurde die Farbe reiner, ohne aber den stark violetten Schein zu verlieren. Während des Erhitzens muss natürlich die Flüssigkeit in steter Bewegung gehalten werden, am besten durch einen Luftstrom. Hält man bei verschiedenen Darstellungen des Thonerdegoldpurpurs stets die gleichen Bedingungen inne, d. h. gleiche Verdünnung der Flüssigkeit und gleiche Zeitdauer der Erhitzung, so erhält man stets gleichgefärbte Produkte. — Die Zeitdauer des Erhitzens kann von grossem Einflusse auf die Schönheit des Purpurs sein. Wie schon erwähnt, beginnt die Thonerde sich langsam zu färben und nimmt allmählich ein prachtvolles Scharlachroth an. Das Gold ist zu diesem Zeitpunkte vollständig niedergeschlagen. Unterbricht man jetzt die Operation nicht, sondern erhitzt weiter, so geht das feurige Roth in ein schmutziges Braunroth über, welches nach dem Trocknen und Glühen kein besonderes Feuer zeigt. Auch die Verdünnung wirkt in bemerkenswerther Weise auf die Güte des Purpurs. Bei Anwendung von zu vielem Wasser fällt die Farbe nie so schön und tief aus, als wenn man nicht mehr verdünnt, wie es eben, um eine gut durchmischbare Flüssigkeit zu erhalten, die Thonerdegallerte zulässt. Das sich durch die ganze Flüssigkeit hindurch gleichmässig ausscheidende Gold geht, wenn es nicht überall Thonerdetheilchen vorfindet, auf die es sich ablagern kann, zu grösseren, nicht mehr roth färbenden Aggregaten zusammen, wodurch natürlich Schönheit und Intensität der Farbe beeinflusst werden müssen. — Purpure von 0,03 Proc. Goldgehalt besitzen noch eine sehr deutlich wahrnehmbare rothe Farbe und solche, welche nur 0,1 Proc. enthalten, sind bereits sehr intensiv rosa gefärbt. Bei einem Gehalte von 10 Proc. Gold ist die Farbe reichlich so satt, wie die der 20proc. Magnesiapurpure, nur die Nüance ist etwas verschieden. Auf Letztere scheint es von bedeutendem Einflusse zu sein, ob die Thonerde aus der Alaunlösung durch kohlensaures Kali gefällt und das Gold aus dieser Lösung mittels Traubenzucker reducirt, oder ob an Stelle der Potasche Ammoniakflüssigkeit genommen wird. Die so bereiteten Purpure erscheinen noch satter gefärbt, sind aber auffallend stark blauviolett. — Selbst durch langes Erhitzen auf hohe Temperatur wurde die rothe Farbe nicht zerstört, ja nicht einmal wesentlich verändert. Die Adhäsion des Goldes zur Thonerde überwiegt in diesem Falle die Cohäsionskraft des Goldes und verhindert die Bildung grösserer Aggregate, das Gold behält seine unendlich zarte Vertheilung, die Bedingung zur Rothfärbung, bei. In praktischer Richtung angestellte Versuche, den Thonerdegoldpurpur zu Schmelzfarben zu verwenden, haben ergeben, dass er sich hierzu vortrefflich eignet.

Die Herstellung grösserer Mengen des Cassius'schen Purpurs bietet nach dem bisher bekannten Verfahren nicht unwesentliche Schwierigkeiten, und es ist fast unmöglich bei verschiedenen Darstellungen, auch wenn ängstlich dieselben Bedingungen stets innegehalten werden, immer gleichgefärbte und sich zur Herstellung von Schmelzfarben gleich gut eignende Präparate zu gewinnen. Nur ganz wenige Fabri-

kanten verstehen wirklich gute Schmelzfarben mit Goldpurpur zu bereiten. und eine Gattung derselben, der sogen. Carmin, ist von tadelloser Qualität kaum noch zu bekommen. Es wurde nun erfolgreich versucht, die Zinnoxidgoldpurpure mit verschiedenem Goldgehalte auch in der Weise herzustellen, dass man in einer, frisch gefälltes Zinnoxid enthaltenden alkalischen Flüssigkeit das Gold durch Traubenzucker reducirte. Das Zinnoxid wurde durch Fällern einer Zinnchloridlösung von bekanntem Gehalte durch kohlensaures Kali in geringem Ueberschuss dargestellt, eine entsprechende Menge Goldchlorid und Traubenzucker hinzugefügt und unter beständiger Bewegung erwärmt. Bei etwa 50° bis 60° wird das Zinnoxid missfarbig, und entwickelt sich die rothe Farbe, je mehr die Flüssigkeit dem Siedepunkte nahe kommt. — Die auf diesem Wege richtig bereiteten Zinnoxidgoldpurpure sehen feucht, bei einem Goldgehalte von 1 Proc. pfirsichblüthefarben, bei 5 Proc. intensiv rothviolett und bei 10 Proc. ebenso, mit einem starken Stich in's Braune. aus. Getrocknet, gepulvert und schwach gegläht, verschwindet das Feuer der Farbe, das Roth tritt zurück und macht mehr einem starken Blauviolett Platz. Das gleiche Verhalten zeigten auch die Zinnoxidpurpure, welche nach altem Verfahren hergestellt wurden. — Erhitzt man bei der Herstellung zu lange, so können anfänglich feurige Präparate missfarbig und unansehnlich werden. Die violettrothe Farbe geht dann in ein schmutziges Braunroth über. Ebenso unvortheilhaft wirkt eine zu grosse Verdünnung der Flüssigkeit, aus der man das Gold reducirt, um es auf die suspendirte Zinnsäure niederzuschlagen. Man thut auch hier gut, den Zusatz des Wassers so zu regeln, dass eben eine schnell gleichmässig zu mischende Flüssigkeit entsteht. Das Mischen bewerkstelligt man am zweckmässigsten durch Einsaugen von Luftblasen. — Eine Reihe von Versuchen, welche zur Ermittlung der zweckmässigsten Verdünnungsverhältnisse angestellt wurden, haben ergeben, dass die brillantesten Purpure entstehen, wenn 10 Grm. Purpur aus etwa 300 Kubikcentim. Flüssigkeit hergestellt werden. Gesetzt, man wollte 10 Grm. eines 10proc. Purpurs bereiten, so nimmt man eine 9 Grm. Zinnsäure (SnO_2) äquivalente Menge Zinnchlorid (SnCl_4), löst dasselbe in etwa 200 Kubikcentim. Wasser, fügt eine Lösung von kohlensaurem Kali bis zur alkalischen Reaction, sodann 1 Grm. Gold als Chlorid und Traubenzucker hinzu, verdünnt auf 300 Kubikcentim. und erwärmt, bis der brillianteste Farbenton eingetreten ist. Sollte nach dem Zusatz der Potasche das Gemisch sehr gelatinös sein, so erhitzt man kurze Zeit; die Zinnsäure wird hierdurch dichter. Erst nach dem Erkalten werden dann Goldchlorid und Traubenzucker hinzugegeben. Sobald man eine grössere Verdünnung als die angegebene wählt, fallen die Purpure stets weniger schön aus, die Farbe geht bei steigender Verdünnung mehr und mehr in's Braune. — Diese Herstellung des Cassius'schen Purpurs bietet gegenüber dem älteren Verfahren wesentliche Vorthelle. Nicht nur, dass man im Stande ist, mit Leichtigkeit gleich zusammengesetzte und sich gleich verhaltende Präparate zu bereiten, sondern man erreicht auch eine weit

grössere Ausnutzung des Goldes. Es ist vor auszusehen, dass bei der grossen Verdünnung der Flüssigkeiten, die das alte Verfahren unweigerlich bedingt, ein nicht unbeträchtlicher Theil des Goldes zu nicht roth färbenden Anhäufungen zusammenzugehen Gelegenheit findet, und in der That haben auch Versuche ergeben, dass 20 Proc. Gold haltige Purpure nach den Vorschriften von Fuchs und Bolley bereitet, sich zu Schmelzfarben nicht besser eignen, als die 10proc. nach Müller's Verfahren hergestellt. — Die verschiedenen Zinngoldpurpure, gleichgültig nach welchem Verfahren sie auch bereitet werden, stehen an Schönheit der Farbe den Thonerde- oder Magnesiagoldpurpuren nach.

Nicht nur anorganische, auch organische Stoffe lassen sich durch Gold gleichmässig roth färben. Bringt man z. B. ein Stückchen entfettetes weisses Seidenzeug in eine 0,3 Proc. Goldchlorid enthaltende heisse, wässrige Lösung, und lässt es etwa 5 Minuten darin liegen, so nimmt dasselbe, wenn man es gleich darauf in ein erwärmtes, aus Traubenzuckerlösung und wenig Potasche bestehendes Reductionsbad taucht, eine intensiv rothe Färbung an. Unter dem Mikroskope sehen die einzelnen Seidenfaden bei durchfallendem Lichte prachtvoll durchsichtig roth aus, man hat genau den Eindruck, als betrachte man einen dünn ausgezogenen Faden eines angelaufenen Goldrubinzapfens. — Es wurde ferner gefunden, dass ein Gemisch von Glycerin und Natronlauge ein ganz vorzügliches Reductionsmittel für Goldlösungen ist. Das Gold wird hierdurch schon in der Kälte vollständig, und zwar in höchst feiner Vertheilung, niedergeschlagen. Versetzt man ein Gemisch von Glycerin und Wasser (1 : 10) mit neutraler Goldlösung, so findet weder in der Kälte, noch beim Erhitzen eine Reduction des Goldes statt. Fügt man aber zu der kalten Flüssigkeit Natronlauge, so scheidet sich das Gold in aller kürzester Zeit als solches ab. War der Goldgehalt der Mischung nur gering, so tritt die Reduction nicht sofort ein; die Flüssigkeit nimmt nach einigen Sekunden eine schwach rosa, wenige Augenblicke später eine, dem angelaufenen Rubinglase vollkommen gleichende, intensiv violettrothe Färbung an. Diese Rubinfarbe ist jedoch nur von kurzer Dauer; die Flüssigkeit erscheint bald darauf im durchfallenden Lichte blau, bei auffallendem schmutzig braun, also ganz so, als wenn das Gold durch Eisenvitriol oder Oxalsäure gefällt wurde. Das Gold, welches sich zuerst in unendlich zarter Vertheilung abscheidet, so zart, dass es noch nicht als wahrnehmbarer Niederschlag auftritt, ruft die transparent rothe Farbenerscheinung hervor; diese verschwindet, sobald sich das Gold zu grösseren Massentheilen zusammenballt. Besonders schön färbt sich die Flüssigkeit, wenn 10 Kubikcentim. Glycerin mit 0,0025 Grm. Gold als Chlorid, 80 Kubikcentim. Wasser und dann mit 10 Kubikcentim. einer 10 Proc. Natronhydrat enthaltenden Natronlauge versetzt werden. Nach dem schnellen Durchschütteln erscheint in wenigen Augenblicken die nur etwa 10 Sekunden beständige rothe Färbung. Die Flüssigkeit enthält in diesem Falle in 100 Volumtheilen nur 0,0025 Gewichtstheile Gold, was einem Verhältnisse von 1 : 40000 entspricht. — Werden für 100 Kubikcentim.

obigen Glycerinnatron-Gemisches nur 0,001 Grm. Gold als Chlorid genommen, so ist langsam vorübergehend noch eine sehr deutliche rosa Färbung zu erkennen, trotzdem hier auf 1 Gewichtstheil Gold 100000 Volumtheile Flüssigkeit kommen. Um das Zusammengehen des Goldes zu grösseren Aggregaten zu verhindern, wurden in der Glycerin, Wasser und Goldchlorid enthaltenden Flüssigkeit vor dem Zusatz der Natronlauge schwefelsaurer Baryt oder phosphorsaurer Kalk gebracht, weil dieselben von verdünnter Natronlauge in der Kälte nur wenig angegriffen werden. Der Versuch bestätigte die Erwartungen vollkommen, es entstanden auf diesem Wege Purpure von gleicher Schönheit, wie nach oben beschriebenem Verfahren durch Reduction mittelst Traubenzucker in alkalischer Lösung. — Sowohl das Verhalten der verschiedenen Purpure, als auch die Art und Weise ihrer Herstellung rechtfertigen den Schluss, dass die rothe Farbe durch keine Verbindung des Goldes, sondern durch metallisches Gold selbst bedingt ist. Die Annahme einer rothen allotropischen Modification des Goldes kann nicht aufrecht erhalten werden, wenn man erwägt, unter welch' verschiedenen Verhältnissen die Purpure zu erhalten sind. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass das Gold in zartester Vertheilung durchsichtig ist und dass es nur die rothen Lichtstrahlen hindurchlässt.

Zur Darstellung von Zinnchlorid wird nach F. Meilly in Görlitz (D. R. P. Nr. 33 925) Zinnoxid oder Zinnoxidhydrat, beispielsweise aus Weissblechabfällen durch Behandlung mit Aetznatronlösung und Salpeter erhalten (S. 173), in einem starken Ueberschuss von Salzsäure gelöst und die erhaltene Lösung so lange gekocht, bis sämmtliches Zinnoxidchlorid in Zinnchlorid übergeführt und die überschüssige Salzsäure verflüchtigt ist. Diese unreine Zinnchloridlauge wird mit etwa 10 Proc. vom Gewicht des vorhandenen Zinnchlorids an Magnesiumchlorid, etwa 5 Proc. gebrannter Magnesia und 20 bis 40 Proc. Sand oder Kieselsäure (Infusorienerde) vermischt. Aus der getrockneten porösen Masse wird das Zinnchlorid in einem Strom von überhitztem Wasserdampf oder einem indifferenten Gase abdestillirt.

Nach L. A. Czimatis in Stolberg (D. R. P. Nr. 31 550) wird ein Gemenge von Zinnoxid und Chlormagnesium oder Chlorcalcium erhitzt und das überdestillirende Zinnchlorid aufgefangen. In gleicher Weise kann auch die durch Eindampfen einer mit dem Chloride eines Alkali- oder eines Erdalkalimetalles (z. B. mit Chlornatrium oder Chlormagnesium) versetzte Auflösung von Zinnoxid in Salzsäure erhaltene Masse verarbeitet werden.

Zur Herstellung von Zinnsalz verwendet man in einer englischen Fabrik ¹⁾ einen mit heissem Theer getränkten Sandsteintrog. Derselbe hat eine Länge und Breite von 1,85 Meter. Die Beschickung besteht aus 400 Kilogramm Zinn und 875 Kilogramm Salzsäure von 20° B. In dem Deckel des Troges befindet sich eine Klappe, um die Beschickung

1) Chem. Zeit. 1885 S. 869.

einfüllen zu können, und ein Abzugsrohr, welches durchs Dach ins Freie führt. Der Trog wird nach dem Füllen etwa zwölf Stunden gelinde erwärmt, hierauf wird die Lösung, die 50° B. haben soll, in Steintröge abgezogen und klar absitzen gelassen. Die klare Lösung wird dann in einem kupfernen, mit Backsteinen überwölbten Kessel, von dem ein Abzugsrohr in den Kamin führt, auf 68° B. eingedampft. Damit der kupferne Kessel durch die Zinnlauge nicht zerstört wird, muss während des Eindampfens sorgfältig darauf gesehen werden, dass immer freies Zinn im Kessel vorhanden ist. Sobald die Lösung 68° B. erreicht hat, wird sie entweder in flache Steinschalen oder Kupferschalen zum Krystallisiren hingestellt; in letzteren muss dann ebenfalls metallisches Zinn vorhanden sein. Die Krystalle werden entweder auf Schieferplatten getrocknet, oder man schleudert sie. Die zum Versandt dienenden Fässer werden mit Papier ausgeschlagen, welches mit Paraffin getränkt ist. Das Zinnsalz wird dann möglichst fest in die Fässer gestampft.

Für zinnsaures Natron werden 10 halbkugelförmige, gusseiserne Kessel von etwa 0,75 Meter Durchmesser in Hufeisenform neben einander aufgemauert und dann durch eine an einem Ende der Reihe befindliche Feuerung ganz gelinde erwärmt. In der Mitte eines jeden Kessels befindet sich ein Blechrohr, dessen unteres Ende einen vielfach durchlöcherten Trichter bildet. In dieses Rohr wird am Ende des Processes ein Heber eingesenkt, um die zinnsaure Lauge abzuziehen. Jeder Kessel wird mit granulirtem Zinn beinahe, und dann etwa 6 Kessel mit Natronlauge von 15° B. vollauf gefüllt. Die Lauge wird nun von einem Kessel in den anderen hin und hergeführt, bis sie 30° B. zeigt. Für ein jedes System von 10 Kesseln ist ein Arbeiter nöthig. Sobald die Lauge 30° B. erreicht hat, zieht man sie in einen eisernen Behälter ab und lässt sie klar absetzen. Soll nun flüssiges zinnsaures Natron versandt werden, so stellt man diese 30-grädige Lauge mit Kochsalzlösung so, dass sie 5 Proc. Zinn enthält. Zur Darstellung des festen Salzes dampft man die 30-grädige Lauge zur Trockne ein. Hierzu dienen gusseiserne Kessel von etwa 1,3 Meter Durchmesser. Der Rückstand wird stark calcinirt, das trockene Salz hierauf mit Kochsalz so gestellt, dass man ein Präparat bekommt, welches 42 Proc. Zinn enthält.

Bei der massanalytischen Untersuchung von kohlen-saurem Lithium ist nach A. Goldammer¹⁾ zu berücksichtigen, dass 1 Grm. Lithiumcarbonat zur Neutralisation 27,02 Kubikcentim. Normalsäure erfordert, Natriumcarbonat 18,87 und Kaliumcarbonat 14,47 Kubikcentim. Wenn man mit Normalsäure übersättigt, mit 0,1-Normalalkali zurücktitrirt, so wird man schon geringe Beimischungen erkennen können.

Zur Verarbeitung von Molybdänrückständen versetzt W. Venator²⁾ dieselben mit Eisenchlorid, bis die Flüssigkeit braungelb

1) Pharm. Centralh. 1885 S. 541.

2) Chem. Zeit. 1885 S. 1068.

gefärbt ist. Zur Abscheidung der Phosphorsäure versetzt man die Lösung (dieselbe kann sauer sein und unzersetztes Ammoniummolybdatphosphat enthalten) sodann mit Ammoniak, wodurch sämtliche Phosphorsäure an das Eisenoxyd gebunden, sowie das Eisen und ein Theil der Magnesia gefällt wird. Dieser Niederschlag wird filtrirt und das Filtrat mit Chlorbaryum versetzt, wodurch die Molybdänsäure und etwa vorhandene Schwefelsäure als Barytsalze gefällt werden, während die übrigen Salze in Lösung bleiben. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser gut ausgelaut, getrocknet und mit einer äquivalenten Menge von Ammoniumsulfat unter fleissigem Umrühren längere Zeit gekocht, wodurch der molybdänsaure Baryt vollkommen zersetzt wird. Der unlösliche schwefelsaure Baryt wird abfiltrirt und das molybdänsaure Ammoniak durch Krystallisation von dem etwa noch anhaftenden Ammoniumsulfat befreit. Das auf diese Weise dargestellte molybdänsaure Ammoniak ist sehr rein.

Die Borsäure in den Quellen von Montecatini, Italien, ist nach Dieulafait¹⁾ wesentlich ein Verdampfungsprodukt alter Meere.

Nach L. S. Sackville²⁾ dehnen sich die Boraxlager in Californien südlich von Chon Chilla und Fresno und östlich des Küstenhöhenzuges aus. In Nevada sind namentlich Mono, Jugo und San Bernardino die Hauptfundorte für Tinkal, Ulexit und andere Borsäureminerale.

Tammann³⁾ bespricht die maassanalytische Bestimmung des Fluors.

W. A. Tilden und W. A. Shenstone⁴⁾ bestimmten die Löslichkeit einiger Salze in Wasser bei hohen Temperaturen (vgl. J. 1884. 423).

	Schmelzpunkt	In 100 Theilen gelöst			
		0°	100°	130°	180°
AgNO ₃	217	121,9	830	1825	?
KNO ₃	339	13,3	265	565	?
KClO ₃	359	3,3	56,5	88,5	190
K ₂ Cr ₂ O ₇	400	4,9	102	156	285
KJ	634	130	204	243	327
KBr	699	53,4	102	118	143
KCl	734	29,2	56,5	66	78
NaCl	772	35,5	36,6	40,3	44,9
Na ₂ SO ₄	860	Hydrat	Hydrat	42,0	44,2
K ₂ SO ₄	?	8,3	25	28	34

Nach F. Tolmei⁵⁾ sind Ockerfarben nur dann echt, wenn sie von dem ihnen zuweilen anhängenden Kalk befreit werden und nicht geschönt sind; letzteres geschieht zuweilen durch Zusatz freier Schwefelsäure. Gelbe Ocker werden zuweilen durch Curcumaauszug gefärbt.

1) Compt. rend. 100 S. 240.
2) Deutsch-Amer. Apoth.-Zeit. 1885 S. 179.
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. *331.
4) Trans. Lond. Roy. Soc. 1884 S. 23.
5) Technische Mittheil. f. Malerei 1885 S. 18.

Zur Bestimmung von Graphit in Mineralien schmilzt Mackintosh¹⁾ die Probe in einer Silberschale mit Aetzkali, laugt mit Wasser aus, filtrirt, behandelt den Rückstand mit Salzsäure und sammelt den Graphit auf einem Filter.

Das Atomgewicht des Kohlenstoffes ist nach den neuen Bestimmungen von J. D. van der Plaats²⁾ 12,001 bis 12,005.

Apparate für Laboratorien und chemische Fabriken.

Probenehmen, Messen und Wägen. — H. Speckhart in Nürnberg (*D. R. P. Nr. 30 379) beschreibt einen Probenehmer für Mehl und Getreide.

P. F. d'Hennezel in Paris (*D. R. P. Nr. 31 246) und H. Seck in Dresden (*D. R. P. Nr. 31 297) construirten automatische Waagen.

G. J. Stoney³⁾ bespricht die Beziehung englischer Maasse in metrische. Nach der neuen Messung von Clarke und der älteren von Kater ist mit vollständig genügender Annäherung:

I			II			III		
The Yard	914,4	Millim.	The Pound	453	Grm.	Gallon	4544	Kubikc.
Foot	304,8	„	Ounce	28,31	„	Pint	568	„
Inch	25,4	„	Grain	0,0648	„	Noggin	142	„
						Fluid Ounce	28,4	„

Will man ganz genaue Werthe erhalten, so hat man in Tabelle I auf je 100 000 1, in Tabelle II auf je 60 000 1, bei Tabelle III auf je 10 000 1 abzuziehen.

Bei der Burette von J. Greiner in München⁴⁾ trägt ein auf dem Gestelle auf- und abschiebbarer Messingstab *d* (Fig. 83 u. 84 S. 346) oben die Führungsplatte *c* und unten den als Bürettenverschluss wirkenden Glaskegel *f*. Auf der oberen Seite der Führungsplatte *c* ist ein Schraubengang angebracht. Das Bürettenrohr *e* trägt einen Stellring *a*, an dessen unterer Seite eine Nase *b* (Fig. 84) sitzt. Will man die Burette benutzen, so muss der Stellring *a* so gestellt werden, dass das Bürettenrohr unten auf dem Glaskegel *f* luftdicht aufsitzt. Dreht man nun das Bürettenrohr *e* von links nach rechts, so gleitet die Nase *b* auf der Schraubenfläche auf *c*, wodurch das Bürettenrohr *e* allmählich vom Ventile *f* abgehoben und der Ausfluss geöffnet wird. (Ob diese Form des Kegels *f* besser ist als die von Reischauer⁵⁾ angegebene, müssen Versuche lehren.)

Der namentlich für Zuckerfabriken bestimmte Titrirapparat von K. Bourdon⁶⁾ erfordert, wie aus Fig. 85 S. 346 zu entnehmen, kein Gestell, da als solches das dreihalsige Säuregefäss dient. In dem ersten

1) Chemic. News 51 S. 147.

2) Compt. rend. 100 S. 52.

3) Natur 29 S. 278.

4) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1884 S. 623.

5) Dingl. polyt. Journ. 215 S. 242.

6) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. 200.

Hals ist das Steigrohr *V* befestigt, im zweiten das T-Rohr *T*, welches die Verbindung zwischen Steigrohr, Bürette *B* und Titrirspitze herstellt. Wird nun der Kautschukballen *F* zusammengedrückt und Quetschhahn *C*

Fig. 83.

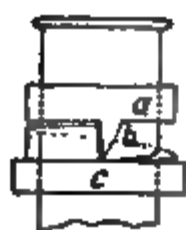


Fig. 84.

Fig. 85.

geöffnet, so füllt sich bei geschlossenem Quetschhahne *D* die Bürette. Das Titrieren wird mittelst des Quetschhahnes *D* bei geschlossenem Quetschhahne *C* vorgenommen. Die Bürette *B* ist oben bei *O* erweitert, damit in Folge stärkeren Zusammendrückens des Ballens *F* die Säure nicht etwa überfließe. Die Skala *S* wird so eingestellt, dass ihr Nullpunkt mit dem Säurestande in der Bürette zusammenfällt; nachher titriert man und hest die berechnete Alkalität ab.

O. Licht in Sudenburg (*D. R. P. Nr. 30 942) empfiehlt für seine Bürette (J. 1884. 443) die Anordnung des Abflussröhrchens im Innern der Bürette bis zur Marke behufs selbstthätiger Einstellung der Flüssigkeit auf letztere.

E. Ducretet¹⁾ befestigt nach Fig. 86 (S. 347) die Bürette *B* durch eine Spange *A* mit der Flasche *R*, welche die für Alkalimetrie oder Hydrotimetrie bestimmte Maassflüssigkeit enthält. Presst man den Gummiballen *P* zusammen und verschliesst beim Wiederaufblähen die obere Öff-

nung desselben mit dem Finger, so wird die Bürette durch das Rohr *a* in bekannter Weise gefüllt.

H. Welton²⁾ verbindet die zum Messen von Brom. Säuren u. dgl. bestimmte Pipette (Fig. 87 S. 347) durch ein seitliches Rohr und den Schlauch *b* mit einer kleinen Waschflasche *e*, welche Natronlauge enthält. Man schliesst die Oeffnung *a* mit dem Finger und saugt am Schlauche *d*.

1) Revue industr. 1884 S. 491.

2) Génie civ. 6 S. 257.

Die Bürette von J. Wallensteiner in Stuttgart (*D. R. P. Nr. 33029) besteht, wie Fig. 88 zeigt, im Wesentlichen aus der mit dem kegelförmigen Einsatze *b* versehenen Glasröhre *a* mit der unten angebrachten Verlängerung *a*₁ und der mit dem kegelförmigen Ansatz *c*₁ versehenen Glasröhre *c*. Die Verlängerung *a*₁ dient zur Drehung der

Fig. 86.

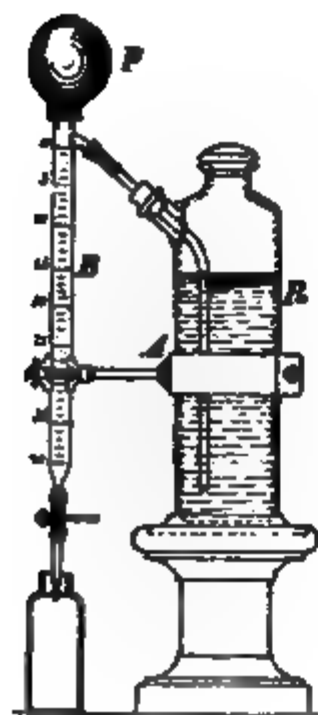


Fig. 88.

Fig. 87.



Glasröhre *a*, um durch die Oeffnung *b*₁ die Flüssigkeit abzulassen bezieh. den Abfluss aufzuheben, ohne dass durch die Wärme der Hand die Flüssigkeit erwärmt wird.

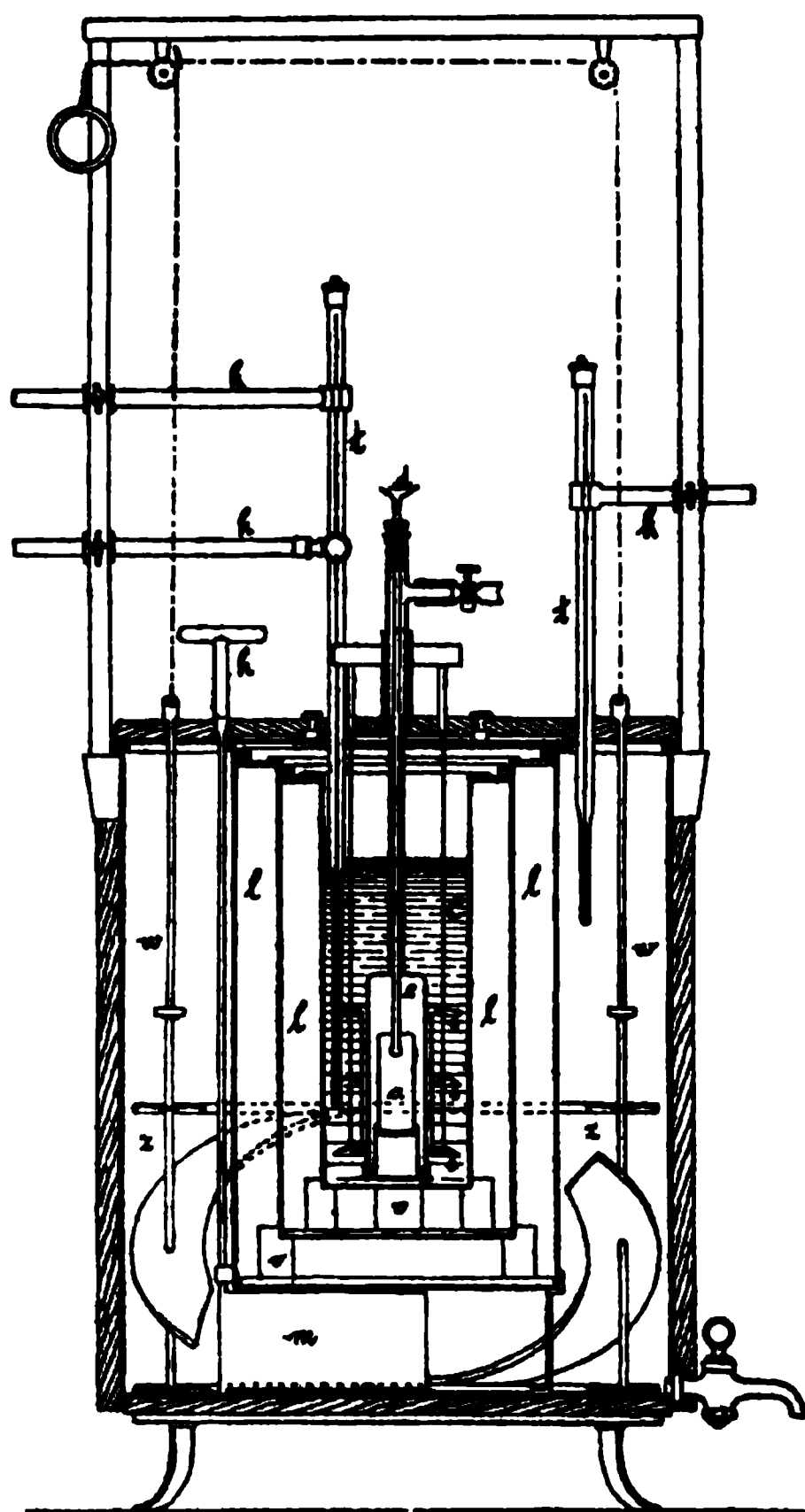
Brennwerthbestimmung. F. Stohmann und C. v. Rechenberg¹⁾ beschreiben weitere Verbesserungen und Verwendungen des Thomson'schen Calorimeters²⁾. Der Platincylinder *a* (Fig. 89 S. 348), in welchem sich die Verbrennung mit chloresurem Kalium vollzieht, steht durch federnde Bleche gehalten auf einem rundlich gebogenen, scheibenförmigen Untersatze und wird von einer Taucherglocke *c* überstülpt. Die Taucherglocke wird durch Bajonettverschluss an einer kurzen, ringförmigen Hervorragung am Untersatze befestigt. Theils um nach vollzogener Verbrennung die Durchmischung des im Calorimeter enthaltenen Wassers zu begünstigen, namentlich aber um die aus der Taucherglocke entweichenden Gase in innigste Berührung mit dem Wasser zu bringen und sie mehr darin zu vertheilen, ist am oberen Rande der Taucherglocke ein schirmförmig gebogenes, vielfach durchlöcherntes Blech angebracht, unter welchem die Verbrennungsgase sich fangen und aus ihrer ursprünglichen Bahn gelenkt werden. Neuerdings werden statt dessen drei mit einander verbundene geschlitzte Bleche *s* verwendet. Als umhüllendes, Wärme

1) Landwirthschaftl. Jahrb. 1884 S. 515; Journ. f. prakt. Chemie 22 S. 223; 31 S. 273.

2) Ferd. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe S. 156.

schlecht leitendes Material dient — statt wie früher Flanell — Infusorien-erde, mit welcher der jetzt um das Doppelte erweiterte Mantel des Wasserbehälters gefüllt ist. Noch besser ist die Isolirung durch eine von einem Wassermantel von 34 Liter Inhalt begrenzte doppelte Luftschicht. — Da die kupferne Taucherglocke oxydirt wurde, so wird jetzt der ganze

Fig. 89.



innere Theil des Apparates aus Platin hergestellt. Zur Entzündung dient ein mit chlorsaurem Kalium getränkter baumwollener Faden oder zwei isolirte Platindrähte *d*, deren untere, in die Mischung tauchende Schlinge durch einen galvanischen Strom glühend gemacht wird. Das 30 Centim. hohe Calorimetergefäß *C* ist von einer Luftschicht *l* vor dem Einflusse äußerer Temperatur bewahrt; diese Luftschicht ist, um jegliche Luftströmungen zu brechen, durch einen aus dünnstem, hochpolirtem Nickelblech angefertigten Cylinder halbirt. Der Nickelcylinder steht in dem aus zwei Kupferröhren gebildeten Wassermantel *w*. Der Nickelcylinder ruht auf dem inneren Boden des Wassermantels, wird aber durch Korkklötzchen *v*, welche auf einem Kranze von Asbestpappe befestigt sind, in entsprechendem Abstände von diesem gehalten. Ebenso ist der Platincylinder von dem Nickelcylinder isolirt. Die oberen Ränder des Platin-

und des Nickelcylinders sind mit einem aus einer Scheibe Hartgummi geschnittenen Ringe isolirt; die zwischen diesem und dem äusseren Cylinder verbleibende feine Fuge ist durch ein Kautschukrohr, in welches ein federnder Kupferdraht eingeschoben ist, abgedichtet. Ebenso ist der Rand des Nickelcylinders von dem inneren Rande des Wassermantels getrennt. Der Wassermantel ist, um auch diesen, so weit wie thunlich vor Einflüssen der Temperatur der umgebenden Luft zu schützen, rings

um mit dickem Filze umhüllt; ebenso ruht sein Boden auf einer dicken Filzplatte und auch sein kupferner Deckel ist mit einem Ringe aus gleichem Material belegt. Zur völligen Ausgleichung der Temperatur der im Mantel enthaltenen grossen Wassermasse sind Mischvorrichtungen vorhanden. Die eine, welche den Zwischenraum der beiden Böden bestreicht, besteht aus einem fahnenförmigen Kupferbleche *m*, welches mittels eines Stabes und Handgriffes *h* von aussen in schwingende Bewegung versetzt werden kann. Die zweite Mischvorrichtung *z* wird durch zwei über einander befindliche, mit grossen Oeffnungen versehene ringförmige Kupferblechscheiben gebildet, welche ausserdem noch durch zwei spiralg verlaufende Blechscheiben mit einander verbunden sind. Diese Vorrichtung ist an Schnüren an einem hölzernen Galgen aufgehängt und kann durch Anziehen der über Messingrollen gleitenden Schnüre auf- und abbewegt werden, wobei eine an jeder der beiden Führungsstangen befestigte Nuss ein zu weites Heben verhindert. An den Stäben des hölzernen Galgens sind gleitende Klammern *k* angebracht, welche die Thermometer *t* und die zum Ablesen dienenden Lupen tragen. — Zu allen Bestimmungen werden immer 15 Grm. Oxydationsmischung, d. i. ein Gemenge von 13,33 Grm. chlorsaurem Kalium und 1,67 Grm. Braunstein benutzt. Diese Mischung gibt bei der Zersetzung reichlich 5 Grm. Sauerstoff ab. Die auf diese Oxydationsmischung zu verwendende Menge der zu verbrennenden Substanz hat sich nach der Beschaffenheit derselben und namentlich nach dem Sauerstoffbedarfe zu richten. Da das leicht schmelzende Chlorkalium bei der Verbrennung der oberen Schichten sich als Schlacke über den unteren, noch nicht zersetzten Massen ansammelt, so entsteht in den tieferen Schichten durch die sich daselbst ansammelnden Gase eine Spannung, welche sich oft mit dem Herausschleudern zersetzter wie unzersetzter Massen löst; diesem lässt sich vorbeugen, indem man einen Zusatz von Bimsstein macht. Je nach dem Verlaufe der Verbrennung im Vorversuche werden dem entsprechend 2 bis 7 Grm. Bimsstein zugefügt. Stoffe, welche schwer verbrennen, erhalten einen Zusatz von Stearinsäure in Mengen bis zu 0,5 Grm. — Mitunter tritt bei sonst gut brennenden Mischungen der Umstand ein, dass sie sich schwer entzünden lassen, auch wohl gar versagen. Solche bedürfen, um die Verbrennung einzuleiten, gewissermaassen eines kräftigen Anstosses, herbeigeführt durch eine erhöhte Entzündungstemperatur. Um diese zu erreichen, ist beim Einfüllen der Mischung in den Cylinder eine geringe Menge derselben, etwa 1 Grm. zurückzulassen und diesem ist dann etwas Rohrzucker (z. B. 0,1 Grm.) zuzufügen, worauf diese angereicherte Mischung auf die übrige Masse geschichtet wird. — Bemerkenswerth ist noch, dass bei der Verbrennung auch etwas freies Chlor entwickelt und Manganchlorür gebildet wird und zwar in Folge des Kieselsäuregehaltes der Reagentien: $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 8\text{KCl} + 4\text{SiO}_2 = 3\text{MnCl}_2 + 4\text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{Cl}_2$. Es wird jedoch vorausgesetzt, dass diese Processe in gleicher Weise sich auch bei den Bestimmungen der Correctionszahl geltend gemacht haben. — Als Correctionszahl, durch deren Abzug von dem beobachteten

Wärmewerthe alle Einflüsse beseitigt werden sollen, welche durch Nebenprocesse ausgeübt werden können, war früher 602 W.-E., später 490 W.-E. und neuerdings 634 W.-E. berechnet ¹⁾. Der Grund dieser verschiedenen Ergebnisse ist noch nicht festgestellt. Als Beweis der vollständigen Verbrennung wird die Bildung der entsprechenden Menge Chlorkalium und die Bildung der berechneten Menge Kohlensäure betrachtet. Letztere Bestimmung geschieht aber in einem besonderen Apparate, in welchem das Verbrennungsgefäß α nicht von Wasser umgeben ist, also unter wesentlich anderen Wärmeverhältnissen wie die calorimetrische Bestimmung. — Bemerkenswerth ist ferner, dass die Bestimmung des Brennwertes von Holzkohle, Koks und Anthracit nach diesem Verfahren nicht ausführbar ist, da hierbei der Kohlenstoff nur sehr unvollständig verbrennt. Die Bestimmungen gaben dem entsprechend zwar übereinstimmende, aber weit von der Wahrheit abweichende Wärmewerthe (die Uebereinstimmung zweier Versuche genügt somit keineswegs für den Beweis der Richtigkeit, vgl. Brennstoffe).

Als Beispiel möge die Ermittlung der Verbrennungswärme der Kerzenstearinsäure angeführt werden. Vorversuche hatten ergeben, dass Kerzenstearinsäure in Mengen von 0,5 Grm. durchaus normal brennt, wenn die Entzündung durch Aufschichten von mit etwas Rohrzucker versetztem Zündsatze eingeleitet und die Verbrennung durch Zusatz von 2,5 Grm. Bimsstein geregelt wird. Demnach wurde für die erste Versuchsreihe 0,5 Grm. Kerzenstearinsäure mit 0,1 Grm. Rohrzucker abgewogen. Die Oxydationsmischung wird aus 13,33 Grm. chlorsaurem Kali und 1,67 Grm. Braunstein durch inniges Verreiben hergestellt und davon vorläufig etwa 1 Grm. in einer kleinen Schale bei Seite gestellt. Zu der Hauptmasse kommt die Stearinsäure. Diese wird in der Reibschale zuerst gröblich mit der Oxydationsmischung durchmengt und darauf Aether zugesetzt in solcher Menge, wie erforderlich ist, um einen dicken Brei zu bilden. Dieser wird innigst zerrieben, wobei die am Stempel sich ansetzenden Massen mit einem Platinspatel abgelöst werden. Das Reiben wird fortgesetzt, bis die Masse durch Verdunstung des Aethers trocken wird. So kommt die Reibschale in einen auf 40 bis 50° geheizten Trockenschrank, in welchem sie etwa $\frac{1}{4}$ Stunde verbleibt. Jede Spur

1) Wenn man, nach Ansicht der Verf., immer gleiche Bedingungen herstellt, die Versuche stets gleich anordnet, immer mit derselben Oxydationsmischung arbeitet, stets für vollständige Lösung des Chlorkaliums sorgt, stets eine gleiche Zündschnur, gleiche Papierblättchen verwendet, so ist das Endresultat jeder Beobachtung eine Wärmemenge, die aus der Verbrennungswärme der untersuchten Substanz und aus einer constanten Wärmemenge besteht, welche die Summen der Wärmetönungen all jener Processe umfasst. Diese Wärmemenge lässt sich ermitteln entweder durch Verbrennung einer Substanz von bekanntem Wärmewerthe und Vergleichung der Beobachtungszahl mit dem bekannten Werthe, oder aber sicherer durch Verbrennung verschiedener Mengen von Substanz, deren Wärmewerth unbekannt ist, mit der gleichen Menge von Oxydationsmischung. Aus diesem Resultate lässt sich dann die gesuchte Constante ableiten.

von Aether ist dann verdunstet und die Masse, wenn der Aether genügend gereinigt war, geruchlos. Während dieser Zeit wird das Calorimetergefäß, welches mit allen übrigen Theilen des Apparates bereits mehrere Stunden in dem Beobachtungsraume gestanden hat, mit 2 Kilogr. Wasser gefüllt. Die Temperatur des Wassers ist 2,7 bis 3,0° niedriger als die des Beobachtungsraumes. — Die von Aether befreite Mischung wird aus der Reibschale in ein kleines glattwandiges Porzellanschälchen übertragen und die Reibschale kräftig mit 2,5 Grm. Bimssteinpulver ausgerieben, um die an den Wandungen hängen gebliebene Stearinsäure möglichst abzulösen. Darauf kommt die Stearinsäure-Mischung in die Reibschale zurück und wird innig mit dem Bimssteinpulver gemengt. Dieses Gemenge wird in den Verbrennungscylinder, dessen seitliche Oeffnungen mit kleinen Scheibchen von dünnstem, gummirtem Seidenpapiere verschlossen sind, gefüllt, wobei die letzten Reste in der Reibschale mit einem zuvor mit Aether entfetteten, kleinen Dachshaarpinsel zusammengekehrt werden. In einem anderen kleinen Reibschälchen wird der zurückgelegte Rest der Oxydationsmischung mit dem Zucker verrieben und auf die Stearinsäure-Bimssteinmischung in den Verbrennungscylinder geschichtet. Der fertig beschickte Cylinder wird auf dem Untersatze der Taucherglocke befestigt, die Glocke darüber gesetzt, durch eine Drehung in dem Bajonettverschlusse gekuppelt, worauf das Ganze in den Wasserbehälter des Calorimeters versenkt wird. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde werden die Thermometer abgelesen. Dann wird die Glocke aus dem Apparate genommen, die Zündschnur mit einer Federzange einige Millimeter tief in den Verbrennungssatz gesteckt und entzündet. Die kleine Flamme bläst man aus, so dass der Faden nur glimmt, und versenkt die Glocke in das Calorimeter. Die nach etwa 15 Sekunden eintretende Entzündung zeigt sich durch Entweichen von Gasen und weisser Nebel von Chlorkalium. Die Verbrennung dauert etwa 30 Sekunden; dann wird 5 Minuten lang gerührt und die Endtemperatur abgelesen. Die Zunahme betrug (nach Abzug der Correction von 0,0179) 2,7413°, entsprechend 5658 W.-E. bei einem Wasserwerthe des Calorimeters von 2064 Grm. Nach dem Ablesen der Temperatur werden 50 Kubikcentim. der Calorimeterflüssigkeit herausgehoben, 5 Minuten gerührt, wobei die Temperatur 0,014° abnimmt, entsprechend — 28 W.-E., worauf nochmals 50 Kubikcentim. Calorimeterwasser ausgehoben wurden. Die erste Probe des Calorimeterwassers ergab einen Gehalt von 0,1829 Grm. Chlorkalium in 50 Kubikcentim., die zweite einen solchen von 1955 Grm. Während des 5 Minuten langen Rührens wurden daher für 50 Kubikcentim. Wasser $0,1955 - 0,1829 = 0,0126$ Grm. Chlorkalium gelöst, oder im Ganzen, da während dieses Abschnittes noch 1950 Kubikcentim. Wasser vorhanden waren, 0,49 Grm. Chlorkalium. Da die beim Lösen des Chlorkaliums erfolgende Wärmetönung — 60 W.-E. für 1 Grm. beträgt, so entspricht obige Menge $0,49 \times (-60) = 29$ W.-E. Die thermometrische Messung hatte für den Versuch — 28 W.-E. ergeben. Die Chlorkaliumbestimmung lieferte — 29 W.-E.; es hat daher durch den Einfluss der

umgebenden Luft eine Temperaturzunahme, welche durch $+ 1$ W.-E. ausdrückbar ist, stattgefunden. Diese ist von 5658 in Abzug zu bringen: es verbleiben also 5657 W.-E. — Es erübrigt nur noch zu ermitteln, wieviel Chlorkalium von der Ablesung der Endtemperatur bis zum Schlusse noch gelöst worden ist. Die letzte Titrirung ergab in 50 Kubikcentim. einen Gehalt von 0,2002 Grm. Chlorkalium. Da am Schlusse noch 1900 Kubikcentim. Flüssigkeit im Calorimeter vorhanden sind, so ergibt dies:

$$(0,2002 \times 1900) : 50 = 7,6076 \text{ Grm. Chlorkalium.}$$

Dazu sind zu addiren die Chlorkaliummengen, welche in den beiden ersten Proben enthalten waren. Mithin beträgt die Gesamtmenge des Chlorkaliums $7,6076 + 0,1829 + 0,1955 = 7,99$ Grm. Beim Ablesen der Endtemperatur waren es 2000 Kubikcentim. Flüssigkeit, von welcher 50 Kubikcentim. 0,1829 Grm. Chlorkalium enthielten, also:

$$(0,1829 \times 2000) : 50 = 7,32 \text{ Grm. Chlorkalium.}$$

Vom Ablesen der Endtemperatur bis zum Schlusse des Versuches waren somit gelöst: $7,99 - 7,32 = 0,67$ Grm. Chlorkalium, durch dessen Lösung eine Wärmetönung von -40 W.-E. herbeigeführt ist. Diese sind von der letzten Zahl in Abzug zu bringen und man erhält als Endzahl einen Wärmewerth von $5657 - 40 = 5617$ W.-E. Von den angewendeten 0,5 Grm. Stearinsäure sind 7 Milligrm. in der Reibschale zurückgeblieben, entsprechend 67 W.-E., somit $5617 + 67 = 5684$ W.-E. als Gesamtwert. — Der Werth 5684 W.-E. ist der Ausdruck für die sämtlichen Processe, welche bei der Verbrennung von 0,5 Grm. Kerzenstearinsäure, 0,1 Grm. Rohrzucker und 15 Grm. Oxydationsmischung nebst Zündschnur und Papierplättchen verlaufen. Die Zersetzungs- und Lösungswärme der Oxydationsmischung, die Verbrennungswärme der Zündschnur und der Papierplättchen zusammengekommen sind in der allgemeinen Correctionszahl 634 enthalten. Somit erhält man als Verbrennungswert für 0,5 Grm. Stearinsäure $+ 0,1$ Grm. Rohrzucker: $5684 - 634 = 5050$ W.-E. Die Verbrennungswärme des Rohrzuckers beträgt 3959 W.-E. für 1 Grm. ¹⁾; mithin verbleibt für 0,5 Grm. Kerzenstearinsäure: $5050 - 396 = 4654$ W.-E. oder für 1 Grm. nach diesem Versuche 9308 W.-E. 17 Bestimmungen ergaben so 9199 bis 9308, im Mittel 9257 W.-E.

Das Verfahren gestattet auch, den Wärmewerth der Eiweissstoffe und sonstiger Stickstoff haltiger Verbindungen zu ermitteln. Verbrennt man diese für sich, so ist stets eine massenhafte Bildung von Stickstoffoxydationsprodukten nicht zu vermeiden; doch kann diese durch Beimischung von anderen Stickstoff freien Stoffen bedeutend vermindert werden. Zwar sind frühere Hoffnungen, eine ganz glatte Verbrennung zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff zu erreichen, nicht in Erfüllung gegangen; doch erscheinen die Unterschiede, welche durch die Bildung der Stickstoffoxydationsprodukte herbeigeführt werden, bei fast allen

1) Neuere Versuche ergaben dagegen im Mittel 3864 W.-E.

Verbindungen so geringfügig, dass sie vernachlässigt werden können. Die entstehenden Stickstoffoxydationsprodukte finden sich theils in fester Form (als salpetrigsaures Kalium) in dem Verbrennungsrückstande, theils gelöst im Calorimeterwasser (als Salpetersäure und Salpetrigsäure), theils gasförmig (als Stickoxyd, Salpetrigsäure oder Untersalpetersäure). Das Vorhandensein der gasförmigen Produkte, trotz Gegenwart einer grossen Menge von Sauerstoff und Berührung mit Wasser, erklärt sich durch die kurze Berührungsdauer mit dem letzteren, welche nicht genügend ist, um ihre Umwandlung in Salpetersäure zu beenden. — Von den ausgeführten Bestimmungen kommen hier folgende in Betracht. Die verschiedenen Thierfette gaben für 1 Grm. 9318 bis 9445, im Mittel 9365 W.-E., so dass die Abweichungen innerhalb der Versuchsfehler liegen; dagegen lieferte Butter nur 9192 W.-E. Ferner gab 1 Grm.:

Leinöl	9298 bis 9400, im Mittel	9323 W.-E.
Olivöl I	9283 „ 9382 „ „	9328
„ II	9490 „ 9452 „ „	9471
Mohnöl		9442
Rüböl I		9489
„ II		9619
Japanesisches Wachs von Rhus succedanea		8999
Myricawachs		8974
Carnaubawachs		10091
Eieralbumin		5579
Casein		5717
Fleisch (Filet mit 17,97 Proc. Fett) trocken		6036
Dasselbe, fettfrei, trocken		5324
Roggenbrot, wasserfrei		4421
„ frisch (61,68 Proc. Trockensubstanz)		2727
Weizenbrot „ (65,25 „ „)		2807
„ trocken		4302
Dextrose, wasserfrei		3692
Rohrzucker		3866
Cellulose, Filtrirpapier		4146
Stärke		4123
Paraffine, von 34 bis 63,5° Schmelzpunkt, 11 065 bis 11 237, i. M.		11140
Naphtalin		9285
Anthracen		9247
Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$		9004
Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$		9226
Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$		9429
Cetylalkohol, $C_{18}H_{38}O$		10348
Glycerin		4317

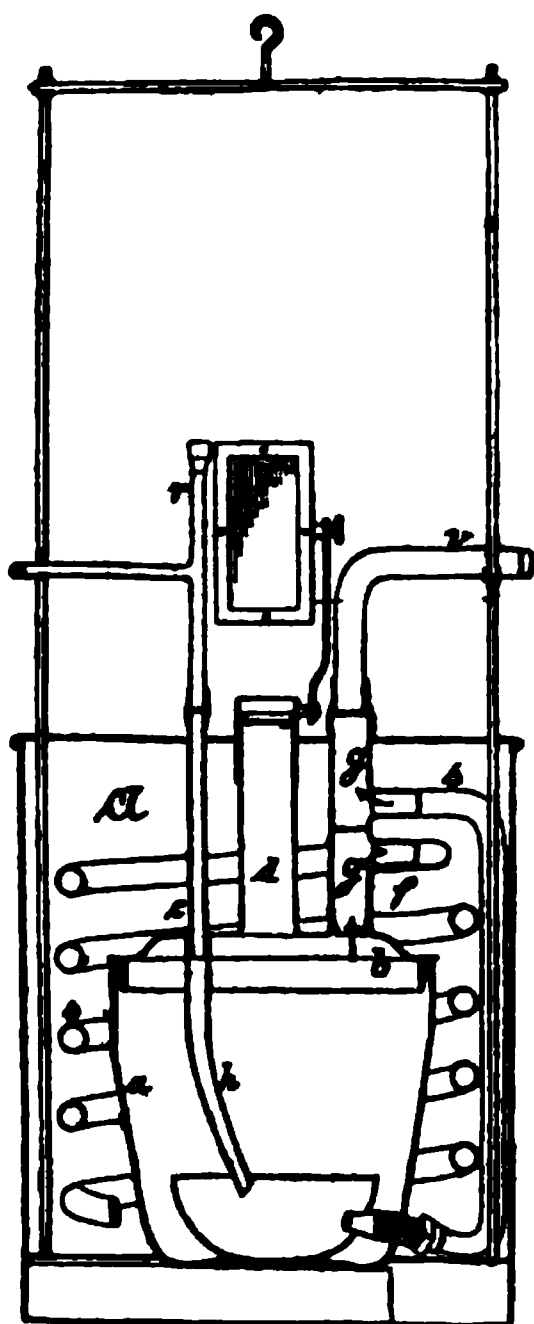
Diese Zahlen sind der letzten Abhandlung entnommen und fast durchweg höher als früher. — Die Bildungswärme des Naphtalins ergibt sich somit zu $C_{10}H_8 = C_{10}H_8 = +26\,240$ W.-E., die des Anthracens $C_{14}H_{10} = C_{14}H_{10} = +15\,034$ ¹⁾.

1) Vgl. Journ. f. prakt. Chemie 31 S. 196. Rechenberg (das. Bd. 22 S. 243) hatte in Folge der Verwendung früherer Zahlen im Gegentheile gefunden, dass diese Bildungen unter bedeutender Wärmebindung stattfänden.

A. Witz¹⁾ fand durch Explosion in der Berthelot'schen Bombe für Wasserstoff 34138 und 34184 W.-E., für Leuchtgas 5200 W.-E. Je nach der Verdünnung mit Luft oder Sauerstoff fand er höhere oder niedere Werthe. (Dies lässt sich wohl nur dadurch erklären, dass die verwendeten Leuchtgasproben von ungleicher Zusammensetzung waren und dass die Verbrennung bei einigen Verdünnungen unvollständig war.)

Nach Berthelot und Vieille²⁾ kann man in der Bombe auch feste Stoffe verbrennen, wenn man sie mit Sauerstoff unter 7 Atm. Druck füllt. Sie finden für Zellstoff (Baumwolle) 4200 W.-E., also erheblich mehr wie die Dulong'sche Formel gibt. Holzkohle liefert ebenfalls meist mehr Wärme, als aus der Elementaranalyse berechnet wird; Kohle aus Hollundermark gab keinen Ueberschuss, so dass bei gleicher Elementarzusammensetzung zweier Proben bis um 10 Proc. verschiedene Werthe gefunden werden können.

Fig. 90.



D. Diakonow³⁾ macht den Vorschlag, schwer verbrennliche organische Stoffe für calorimetrische Bestimmungen mit Glycerin und Asbest gemischt im Sauerstoffstrome zu verbrennen.

E. Gottlieb⁴⁾ verwendet zur Bestimmung des Brennwerthes von Holz eine aus dünnem Kupferblech hergestellte Verbrennungskammer *a* (Fig. 90) mit oberem, 9 Centim. weitem Messingrande, in welchen der kupferne, ebenfalls mit Messingrand versehene Deckel *b* eingeschraubt werden kann. Das Rohr *d* ist oben mit einer Glasplatte bedeckt, in das Rohr *f* wird das Rohr *g* eingesetzt, welches zwischen den beiden Ansätzen des dünnen Kupferrohres *s* durch eine Kupferplatte getrennt ist. Ueber das Rohr *c* wird das Kupferrohr *h* geschoben, welches in die 6 Centim. breite Platinschale ragt. Die Verbrennungskammer ruht auf einem Dreifusse im Kupfergefässe *A*, durch dessen getheilten Deckel die drei Rohre, ein Rührer und ein Thermometer gehen. Das Kupfergefäss *A* ist zur Isolirung mit zwei Messingcylindern umgeben. Die Holzprobe wird in die Platinschüssel gelegt, der Deckel

1) Compt. rend. 99 S. 187; 100 S. 440 u. 1132.

2) Compt. rend. 99 S. 1097.

3) Protokolle der russ. chem. Gesellschaft 1885 S. 283.

4) Journ. f. prakt. Chemie 28 S. 385.

aufgeschraubt, die Verbrennungskammer in das Wassergefäß *A* gesetzt. durch das Rohr *h* Sauerstoff eingeleitet und durch das Rohr *r* ein kleines Stückchen glühender Kohle eingeworfen. Die Verbrennungsgase entweichen oben durch das Rohr *f g*, gehen durch das Schlangenrohr *s* nach unten, steigen wieder nach oben und entweichen durch das Rohr *v*. Diese Gase wurden nicht untersucht, da es Gottlieb nicht gelang, die gebildete Kohlensäure zu binden; wohl aber wurde die Elementarzusammensetzung einer besonderen Probe in gewöhnlicher Weise bestimmt. Zu jeder Verbrennung wurden 1 bis 2 Grm. lufttrockenes geraspелtes Holz verwendet und der Wassergehalt in einer besonderen Probe durch Trocknen bei 115° bestimmt. Gottlieb meint, dieser Wassergehalt habe auf den Brennwerth des Holzes keinen Einfluss, la ein Versuch mit lufttrockenem und wasserfreiem Buchenholz, auf dieselbe Menge Trockenstoff berechnet, die gleiche Zahl ergeben hatte. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Holzart	Zusammensetzung bei 115° getrocknet					Lufttrocken	
	Kohlen- stoff	Wasser- stoff	Stickstoff	Sauer- stoff	Asche	Wasser- gehalt	Brenn- werth von 1 Grm.
Eiche	50,22	5,99	0,09	43,42	0,28	13,30	W.-E. 3990
Esche	49,77	6,26	0,07	43,37	0,53	11,80	4155
Hagebuche	49,48	6,17	0,06	43,77	0,52	12,02	4161
Buche, 130jährig . . .	49,03	6,06	0,11	44,36	0,44	12,95	4168
" 60 " 	49,14	6,16	0,09	44,07	0,54	13,95	4101
" 100 " 	48,87	6,14	0,06	44,29	0,64	13,75	4114
Birke	48,88	6,06	0,10	44,67	0,29	11,83	4207
Tanne	50,36	5,92	0,05	43,39	0,28	12,17	4422
Fichte	50,31	6,20	0,04	43,08	0,37	11,80	4485
Zellstoff (Baumwolle) † .	44,37	6,18	—	—	—	—	4155
Baumwollkohle	96,9	1,5	—	—	—	—	8033

† Bei 115° getrocknet.

F. S c h w a c k h ö f e r ¹⁾ legt das Hauptgewicht darauf, dass bei jeder Bestimmung 8 bis 10 Grm. Kohle verbrannt werden können und zwar 5 bis 6 Grm. Mineralkohle nebst 2 bis 4 Grm. Zuckerkohle, um die Verbrennung der ersteren zu befördern. Der untere Theil *A* (Fig. 91 u. 92 S. 356) der aus starkem Platin angefertigten Verbrennungskammer dient zur Aufnahme der zu untersuchenden Mineralkohle, der obere *A*₁ für die Zuckerkohle. Die Kammer ist bei *a* und bei *b* zu öffnen, um die Kohle einbringen und die beiden gebogenen Siebe *c* und *d* nach erfolgter Verbrennung behufs Reinigung herausnehmen zu können. Die Siebe sind aus Platinblech hergestellt und mit einer eigenen Maschine gelocht. Die Oeffnungen des

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 453.

23*

im oberen, aus dem Wasser herausragenden Theile aus Glas. (Das Rohr f ist in der Zeichnung um 90° verdreht. In Wirklichkeit stehen die Spiegel S und S_1 hinter einander, so dass der Vorgang auf den beiden Verbrennungsherden gleichzeitig beobachtet werden kann.) An der tiefsten Stelle des Mantelgefäßes mündet das Gasabsaugrohr n ein. Das Rohrende steht im Inneren des Gefäßes etwa 1 Centim. vor, damit das bei der Verbrennung entstehende und im Gefäße B niedergeschlagene Wasser nicht in die Schlange gelangt. Unter dem Gefäße ist das Rohr spiralförmig gewunden, steigt dann in gerader Richtung auf (in der Abbildung ist es der Deutlichkeit wegen etwas gebogen) und mündet in das doppelwandige Glasgefäß o , in welches das Thermometer T_7 mittels eines Kautschukstöpsels dicht aufgespasst ist. Die Gasabströmung steht durch den Kautschukschlauch p mit der Flasche N und durch diese mit den beiden Aspiratoren O und P (letzterer in der Zeichnung nicht ersichtlich) in Verbindung. — Das kupferne Gefäß B ist innen platinirt, aussen vernickelt. Das innere Wassergefäß C , sowie das Doppelgefäß E sind aus Kupfer hergestellt, innen und aussen vernickelt; ersteres enthält das eigentliche Calorimeterwasser, während die Wasserfüllung des letzteren den Zweck hat, die durch die Isolirungsschicht D kommende Wärme aufzunehmen. Die innere Isolirungsschicht D besteht aus Eiderdunen, die äussere F aus feinen Flaumen. Ueberdies ist das Gefäß C noch mit einer Filzlage umgeben. Die Hartgummiklötze q halten die Gefäße in der richtigen Entfernung von einander. Der Holzkübel G ist rund gedreht, aussen polirt und mittels vier Laufrollen auf den beiden Schienen der Bodenplatte verschiebbar. Das obere Wassergefäß H ist gleichfalls aus vernickeltem Kupfer hergestellt und hat den Zweck, die aus C aufsteigenden Wasserdünste zu verflüchtigen, sowie überhaupt die nach oben ausstrahlende Wärme aufzunehmen. Durch dieses Gefäß gehen Rohrstutzen für die beiden Thermometer T_1 und T_2 , für die Beobachtungsröhren f und m , sowie für die Führungsstangen des inneren Mischers. In dem Gefäße selbst befinden sich zwei Winkelthermometer T_3 und T_6 . (Im Aufrisse ist nur eines dieser beiden Thermometer ersichtlich und zwar ist dasselbe in die Bildebene gedreht. In Wirklichkeit stehen die beiden Thermometer hinter den beiden Beobachtungsspiegeln S und S_1 .) Das Wassergefäß H ist an einem Holzringe mit Spangen befestigt und oben mit einer Filzplatte isolirt; nur die Unterseite ist frei. Die Korkplatte J bedeckt die Isolirsichten D und F und das Doppelgefäß E . In der Deckplatte K aus Hartgummi sind die beiden Beobachtungsröhren f und m mittels Kork befestigt; ferner sind Oeffnungen vorhanden für die 6 Thermometer T_1 bis T_6 und für die Mischerstangen. Um die Platte in senkrechter Richtung heben zu können, sind an derselben zwei Seidenschnüre befestigt, welche über die Rollen s laufen und durch das Getriebe Q angezogen werden. Der Antrieb erfolgt durch eine archimedische Schraube, damit die Platte in jeder beliebigen Höhe stehen bleibt und ein freiwilliges Herabfallen derselben niemals vorkommen kann. Die beiden senkrechten Schienen t , welche den vier

Laufrollen u als Führung dienen, verhindern jede seitliche Verschiebung der Platte. Die zwei Thermometer T_1 und T_2 sind mittels Kork in die Deckplatte K eingepasst und werden nach Schluss der Verbrennung jedesmal herausgenommen. Die beiden äusseren Thermometer T_3 und T_4 sind in dem Schlussringe des Doppelgefässes E und die beiden oberen Thermometer T_5 und T_6 in dem Gefässe H ein für allemal befestigt. Die Loupe zum Ablesen der Thermometer ist für die Orientirung des Auges mit zwei Visirfäden versehen. — Die innere Mischvorrichtung L besteht aus einer ringförmigen, mit grossen Oeffnungen versehenen Kupferplatte. Als Führungsstangen dienen die beiden Glasröhren r , welche oben und unten in Messingkapseln eingekittet sind. Die Führungsstange x ist aus Messingdraht hergestellt. Der Mischer wird mit Hilfe der Seidenschnur y , welche über zwei Rollen läuft, gehoben und sinkt durch sein Eigengewicht wieder zurück. Die Mischvorrichtung im äusseren Doppelgefässe besteht aus zwei wellenförmig gebogenen Kupferblechen, die an Glasröhren befestigt sind, welche letztere mit der Hand auf und ab bewegt werden. Auf solche Art wird das Wasser im cylinderförmigen Zwischenraume von E gemischt. Um auch das zwischen den beiden Böden befindliche Wasser in Bewegung zu setzen, ist noch ein durchbrochener Flügel vorhanden, welcher an einer Glasröhre sitzt und durch Drehung derselben einen Viertelkreisbogen beschreibt. — Zu dem Calorimeter gehört noch ein Trockenthurm V mit Natronkalkfüllung, eine Flasche W , um jeden der drei Zweigströme mittels der Schraubenquetscher z nach Belieben regeln zu können (in dieser Flasche wird auch die Temperatur des zuströmenden Sauerstoffes gemessen), ferner drei Waschflaschen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt, davon Nr. I. II und III, um die Stärke des Sauerstoffstromes, und Nr. IV, um die Menge der zuströmenden Luft beurtheilen zu können. Der freie Lufttritt in das Mantelgefäss B ist nothwendig, damit in der Verbrennungskammer immer normaler Druck herrscht; schon bei geringem Druckunterschiede entsteht Rauch. Für die Abströmung dient eine Flasche N , um die geringste Rauchbildung wahrzunehmen, ferner zwei Aspiratoren O und P . Der Aspirator O dient zur Aufsammlung der Hauptmenge des Gases und P zur Aufsaugung eines Theiles des Gasgemisches für die Analyse: beide sind mit Wasser gefüllt, auf welchem eine etwa 1 Centim. starke Oelschicht o sich befindet. Der Wasserwerth des inneren Gefässes beträgt 291, des oberen 53 und des äusseren 615 Grm. — Zur Bereitung der Zuckerkohle wurde Hutmelis in nussgrosse Stücke zerschlagen und in einem hessischen Tiegel bei gelinder Hitze verkohlt. Die stark aufgeblähte, kohlige Masse wurde in einem zweiten bedeckten Tiegel im Holzkohlenfeuer durch etwa 2 Stunden der Weissglühhitze ausgesetzt, nach dem Abkühlen in reiskorngrosse Stücke zerkleinert und durch Absieben vom feinen Pulver befreit; letzteres wurde bei einer neuerlichen Verkohlung dem schmelzenden Zucker beigemischt. Dieselbe enthielt:

Kohlenstoff	97,27
Wasserstoff	0,78
Wasser, chemisch gebunden . .	1,41
Asche	0,54

Schwackhöfer nimmt den Sauerstoff als mit Wasserstoff chemisch gebunden an und ändert dem entsprechend die Dulong'sche Formel (vgl. J. 1882. 1132) in folgender Weise:

$(8080 \times 97,27 + 34462 \times 0,78) - (620 \times 1,41) : 100 = 8120$ W.-E.
Die calorimetrische Bestimmung gab 7946 bis 8009, im Mittel 7982 W.-E.

Bei Ausführung der Untersuchung wird das Calorimetergefäß *C* mit 5200 Kubikcentim. Wasser von der Lufttemperatur gefüllt. Von der fein gepulverten Mineralkohle werden 5 bis 6 Grm., von der Zuckerkohle 2 bis 4 Grm. genommen, so dass die Temperaturerhöhung des Calorimeterwassers möglichst 10° beträgt, da die Ergebnisse nur dann genau ausfallen, wenn bei allen Versuchen sowohl die Verbrennungsdauer, etwa 60 Minuten, als auch die Temperatursteigerung annähernd die gleiche ist. Nach dem Abwiegen der Mineralkohle in der Platin-kammer *A* wird sie mit Hülfe der Muffen im Mantelgefäße *B* befestigt und letzteres verschraubt. Man wartet 15 bis 30 Minuten, bis das Gefäß *B*, welches sich durch das Anfassen mit den Händen etwas erwärmt hat, wieder abgekühlt ist, lässt sodann die Deckplatte herab, fügt die Thermometer *T*₁ und *T*₂ ein, stellt die erforderlichen Schlauchverbindungen her und setzt die beiden Spiegel auf. Man wartet nun so lange, bis die Temperatur stetig geworden ist, liest sodann alle 7 Thermometer ab und beginnt mit der Verbrennung. Zu diesem Ende lässt man Sauerstoff durch das Rohr *f* in die Mitte der Verbrennungskammer eintreten, hebt die Verschlusskapsel mit dem Spiegel *S* ab, bringt durch Einfallenlassen eines kleinen glimmenden Holzkohlensplitters durch das Rohr *m* die Zuckerkohle in *A*₁ zur Entzündung und setzt den Spiegel wieder auf. Gleich darauf lässt man den grossen Aspirator *O* in Wirksamkeit treten, verschliesst die Flasche *N* und setzt nach einigen Minuten auch den kleinen Aspirator *P* in Thätigkeit. Der Wasserausfluss wird so geregelt, dass in *O* ungefähr $\frac{5}{6}$ und in *P* $\frac{1}{6}$ der ganzen Gasmenge aufgesammelt wird. Die Glut zieht sich in der Zuckerkohlenschicht allmählich nach abwärts, verlischt oben und brennt nur unten auf dem Siebe *d* fort. Sobald die Glut unten angelangt ist, erfolgt auch die Entzündung in der unteren Kammer von selbst, indem kleine glühende Zuckerkohlentheilchen durch das gross gelochte Sieb *d* auf die Mineralkohle fallen. Nachdem die Mineralkohle an einer Stelle glüht, verstärkt man den Sauerstoffstrom durch *f* und lässt auch durch das Rohr *g* Sauerstoff eintreten. Die Glut verbreitet sich alsbald über die ganze Oberfläche der Mineralkohle und die Verbrennung dieser letzteren erfolgt allmählich von oben nach unten. Gegen das Ende der Verbrennung wird die Sauerstoffzuleitung durch *g* abgesperrt und jene durch *e* dafür geöffnet. — Bei regelrechtem Gange muss die Kohle ruhig fortglimmen,

ohne zu flammen; es darf keine Spur von Rauch in der Flasche *N* zum Vorschein kommen und muss sowohl die Mineralkohle, als auch die Zuckerkohle vollständig ausbrennen. Selbst bei ganz richtiger Füllung und Zusammenstellung des Apparates gehört aber immer noch gewisse Uebung dazu, die Verbrennung tadellos zu Ende zu führen. — Während der Verbrennung wird nach Auslauf von je 2 Liter aus dem grossen Aspirator das Thermometer T_7 abgelesen und sodann der Mischer einige Male auf und ab bewegt. Ist die Kohle auf beiden Feuerherden ausgebrannt, so werden die Sauerstoffzuleitungen abgesperrt und die beiden Aspiratoren ausser Thätigkeit gesetzt. Man mischt jetzt so lange, bis die beiden inneren Thermometer T_1 und T_2 gleiche Temperatur zeigen, wartet bis keine Temperaturerhöhung mehr stattfindet und liest alsdann alle Thermometer (einschliesslich T_9 für Lufttemperatur und T_{10} für die Temperatur des Gases im grossen Aspirator) der Reihe nach ab. Dann werden die Thermometer T_1 und T_2 entfernt und die beiden Spiegel abgenommen. Die Deckplatte wird mittels des Getriebes langsam gehoben, der Holzkübel zurückgeschoben, das Mantelgefäss geöffnet und die Platin-kammer aus einander genommen. Das Gefäss *C* wird mit Hülfe eines Hebers entleert, trocken ausgewischt und ist sodann zur neuerlichen Beschickung mit Wasser von der Lufttemperatur bereit. Desgleichen wird das Mantelgefäss *B* innen und aussen abgetrocknet, das Schlangenrohr ausgeblasen und der Mischer, sowie die Unterseite des Gefässes *H* von dem anhaftenden Condensationswasser befreit. — Nachdem die Gasmenge in den beiden Aspiratoren abgelesen ist wird *O* durch den Hahn α so weit mit Wasser gefüllt, dass bei β Oel zum Vorscheine kommt. Das im kleinen Aspirator *P* befindliche Gas wird analysirt. Das abgesaugte Gas besteht durchschnittlich aus:

50	bis 60	Proc. Kohlensäure
0,2	bis 0,8	„ Kohlenoxyd
10	bis 15	„ Sauerstoff
30	bis 40	„ Stickstoff.

Ein Versuch mit 5,016 Grm. Wilczek-Ostrauer Steinkohle und 2,75 Grm. Zuckerkohle ergab so:

	Wasser- werth.	Temp.- Zunahme.	W.-E.
Wärmeabgabe an das innere Gefäss <i>C</i> . . .	5491	$\times 10,49$	= 57600,6
„ „ „ obere Gefäss <i>H</i> . . .	460	$\times 3,78$	= 1738,8
„ „ „ äussere Gefäss <i>E</i> . . .	5115	$\times 0,20$	= 1023,0
Wärmeverlust durch Bildung von Kohlenoxyd	2403	$\times 0,13$	= 312,4
„ „ das abziehende Gas			= 57,6
			<hr/> 60732,4
Durch die Zuckerkohle entwickelt	(7982	$\times 2,75$)	= 21950,5
Für die Mineralkohle als Rest			= 38781,9
38781,9 : 5,016 = 7732 W.-E.,			

während die gewöhnliche Dulong'sche Formel nur 7295 W.-E. ergibt nach folgender Elementarzusammensetzung der Kohle:

Kohlenstoff	77,06
Wasserstoff	4,50
Sauerstoff	11,22
Stickstoff	0,19
Wasser	2,91
Asche†	4,12
	<hr/> 100,00

† Der Schwefel, welcher zum weitaus grössten Theile als FeS_2 zugegen ist, wurde als Bestandtheil der Asche aufgefasst.

Schwackhöfer hat auf diese Weise in der Regel erheblich mehr Wärmeeinheiten gefunden, als die Dulong'sche Formel gibt (vgl. Brennstoffe).

Scheurer-Kestner¹⁾ verbrannte etwa 0,4 Grm. der zu untersuchenden Probe in einem Gasgemische aus 60 Proc. Sauerstoff und 40 Proc. Stickstoff. Nach Beendigung des Versuches wurde die Platinschale sammt Rohr gewogen, der rückständige Kohlenstoff an der Luft verbrannt und durch nochmaliges Wägen die Menge des nicht verbrannten Kohlenstoffes und die der Asche gefunden. Diese nicht verbrannte Kohle wurde mit 8080 W.-E. in Rechnung gesetzt. Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure wurde nicht bestimmt, der unverbrannt entwichene Wasserstoff mit 34 600 W.-E., das Kohlenoxyd mit 2403 W.-E. in Rechnung gesetzt. Für Holzkohle (welche jedoch nicht analysirt wurde) wurden auf diese Weise folgende Werthe erhalten:

Angewendete Menge nach Abzug der Asche Milligrm.	Geb. Kohlenoxyd Milligrm.	Wärmeeinheiten für 1 Grm.	
		ohne Kohlenoxyd	mit Kohlenoxyd
995,3	293,0	7575	8098
722,5	96,6	7633	8097
346,0	22,0	7890	8107
382,0	57,0	7850	8110
			<hr/> Mittel 8103

Ein Versuch mit Kohle von Ronchamp ergab folgende mittlere Zusammensetzung:

Kohlenstoff	68,65
Wasserstoff	3,97
Sauerstoff	4,75
Stickstoff	1,06
Asche	20,80
Wasser	0,77
	<hr/> 100,00

Der damit angestellte calorimetrische Versuch lieferte:

1) Bullet. de Mulhouse 1868 S. 712.

Kohle Milligrm.	Asche		Analyse	Wärmeeinheiten für 1 Grm.	
	Milligrm.	Proc.		brutto	aschenfrei
383	47,7	12,49	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} = 90 \\ \text{CO} = 36 \\ \text{H} = 0 \end{array} \right.$	7809	8921
430,5	71,9	16,74	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} = 149,5 \\ \text{CO} = 32,0 \\ \text{H} = 0,3 \end{array} \right.$	7412	8898
352,3	51,9	14,74	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} = 55,6 \\ \text{CO} = 35,8 \\ \text{H} = 0,2 \end{array} \right.$	7559	8865

Die Kohle enthielt 0,61 Proc. Wasser.

In folgender Tabelle sind die Ergebnisse der sämtlichen Versuche zusammengestellt:

Herkunft der Kohlen	Zusammensetzung der Kohlen							1 k Kohle gibt W.-E.		Wassergehalt der im Calorimeter verbrannten Kohlen
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche	Wasser	Aschenfreie Kohle Koks- ausbeute	rohe Kohle	aschenfrei	
Ronchamp	76,46	4,39	3,05	1,09	15,02	—	76,62	7976	9163	0,58
Desgl.	73,10	3,75	4,87	1,00	16,19	1,09	—	7775	9117	—
Desgl.	76,23	4,06	5,91	1,00	12,80	—	75,10	7825	9081	0,66
Desgl.	68,65	3,97	4,75	1,06	20,80	0,77	79,4	7635	8946	0,61
Saarbrücken	Duttweiler	71,25	4,10	9,65	13,25	1,75	67,3	7685	8724	—
	Altenwald	69,30	4,26	10,40	13,50	2,54	66,79	7400	8633	—
	Heinitz	70,33	4,30	12,01	11,57	1,79	65,01	7527	8487	—
	Friedrichsthal	67,81	4,19	14,30	12,70	1,00	62,16	7582	8457	—
	Luisenthal	64,69	3,94	15,52	12,28	3,57	—	7036	8215	—
	Sulzbach	73,27	4,56	10,09	10,46	1,63	—	7558	8451	—
	v. d. Heydt.	70,64	4,54	11,65	10,46	2,71	—	7703	8462	—
Blanz, Montceau	66,60	4,43	13,72	10,28	4,97	—	—	7067	8325	—
Desgl. anthracitisch	67,04	3,61	6,89	20,95	2,01	—	—	7123	9100	—
Creusot	89,38	3,46	3,74	3,63	1,79	—	—	8949	9412	—

Neuerdings hat Scheurer-Kestner¹⁾ wieder Versuche an Kohle von Ronchamp (I) und Ruhrkohle der Zeche Altendorf (II) ausgeführt. Die bei 100° getrocknete Kohle hatte, frei von Asche berechnete folgende Zusammensetzung:

	I	II
Kohlenstoff	89,09	89,92
Wasserstoff	5,09	4,11
Stickstoff	1,30	1,00
Schwefel	1,03	1,00
Sauerstoff	3,49	3,97

1) Compt. rend. 100 S. 908 u. 1298; Bullet. de Mulhouse 1885 S. 336 u. 37.

Die calorimetrische Bestimmung ergab bei der Verbrennung in 2 Th. Sauerstoff und 1 Th. Stickstoff:

	I		II	
	Milligrm.	W.-E.	Milligrm.	W.-E.
Verwendete Kohlenmenge. aschenfrei	450,7	—	513,1	—
Vom Calorimeter aufgenommen	—	3572	—	4210
Unverbrannte Kohle	30,5	246	17,7	143
Desgl. Wasserstoff	1,3	43	0,3	10
Desgl. Kohlenoxyd	105,9	254	132,0	317
Zusammen		4115		4680
Berechnet auf 1 Grm. aschenfreie Kohle		9130		9121
Nach der Dulong'schen Formel		8827		8497
Zwei weitere Versuche mit Ruhrkohle gaben		9083	und	9129

Die Ronchamp-Kohle hatte 2,82 bis 18,6 Proc. Asche, die zur Elementaranalyse verwendete Ruhrkohle enthielt wasserfrei im Mittel 1,58 Proc. Asche, die drei im Calorimeter verwendeten Proben ergaben 1,79, 0,79 und 1,03 Proc. Asche.

Der Apparat zur Bestimmung des Brennwerthes von F. Fischer wird bei den Brennstoffen besprochen.

Lösen, Filtriren. G. St. Johnson¹⁾ bringt die Stoffe, welche mit flüchtigen Lösungsmitteln ausgezogen werden sollen, in das oben erweiterte Rohr *a* (Fig. 93 S. 364). Die in der Kochflasche entwickelten Dämpfe steigen in dem weiteren Rohre *b* auf, gelangen durch Rohr *c* zum Kühler, das verflüssigte Lösungsmittel tropft durch Rohr *d* auf die Probe im Rohre *a*, die gebildete Lösung fließt in die Kochflasche zurück.

H. Landolt²⁾ beschreibt eine Vereinigung von Heisswassertrichter mit Wasserbad (Fig. 94 S. 364). Ein aus Kupferblech angefertigter Kasten ist hinten 11 Centim., vorn 9 Centim. hoch. In die als Wasserbad dienende höhere Abtheilung lassen sich durch 3 Oeffnungen Bechergläser u. s. w. einsenken und es kommen diese auf eine durchlöchernte Blechplatte zu stehen, welche im Inneren des Kastens 1 Centim. hoch über dem Boden sich befindet. Die vordere niedrigere Abtheilung ist von drei oben mit vorstehendem Rande versehenen Blechtrichtern durchsetzt, in welche die Glastrichter gesteckt werden. Der Apparat steht auf vier 20 Centim. hohen Füßen, von denen einer mit Stellschraube versehen ist. Um die Flamme des Gasbrenners, mit welcher man den hinteren Theil erhitzt, von den unter den Trichtern stehenden Gläsern abzuhalten, ist am Boden des Kastens ein senkrechtes Schutzblech angebracht. Zum Auswaschen der Niederschläge dient eine stets im Wasserbade stehende Spritzflasche, welche auf die in der Figur ersichtliche Weise mit Kautschukröhren versehen ist.

1) Chemic. News 52 S. *39.
 2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 56.

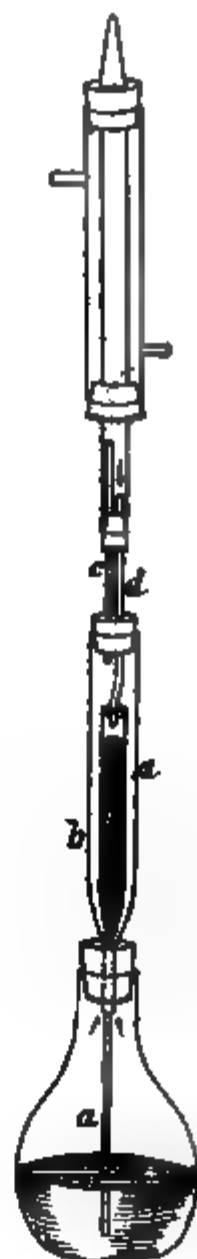
Beim Extractionsapparate von R. Wollny¹⁾ ist die Probe in einer Papierpatrone in Röhre *E* (Fig. 95) eingeschlossen, wird von oben nach unten von den Dämpfen durchströmt und ausgekocht und hin un-

Fig. 94.

Fig. 93.

Fig. 95.

Fig. 96.



wieder durch die Entleerung des Sammelgefäßes *S* mit reiner Lösungsflüssigkeit übergossen, wodurch eine sehr rasche und vollständige Extraction erzielt wird. Nach beendeter Auskochung schaltet man die Theile *E* und *S* aus (vgl. J. 1884. 439) und verbindet das Siedekölbchen mit dem Kühler *K*. Unter dem inneren Kühler (vgl. J. 1884. 436) befindet sich ein Trichterröhrchen *t*, welches in der Stellung *b* (Fig. 96) die am Kühlrohre verdichtete Flüssigkeit nach Aussen führt.

Zum Filtriren ist nach dessen Vorschlage auf den Kolben *A* (Fig. 97 S. 365)

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 47 u. 202.

der Trichter *B* mit Platinkegel und Filter versehen, luftdicht und fest aufgesetzt. Auf dem Rande des Trichters ruht das oben und unten offene trichterförmige aufgeschliffene Zwischenstück *c* von den Röhren r_1 und r_2 seitlich durchbrochen.

Fig. 97.

In dieses Zwischenstück wird das Präcipitationsgefäß eingesetzt. Dasselbe ist zum Zwecke des Festhaltens bei *m* mit einem Kautschukbande umspannt, welches gleichzeitig zum einigermaßen luftdichten Schlusse zwischen *c* und *D* dient. Am unteren Ende ist es mittels des sorgfältig eingeschliffenen Glasstopfens und oben durch den zweimal durchbohrten Deckel verschliessbar. In diesem Gefässe nimmt man die Fällung auf die gewöhnliche Weise vor, lässt absetzen und kann dann die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage durch die untere Oeffnung aufs Filter ablassen. Zum Schlusse werden dann mittels Federfahne, Kautschukwischer und Spritzflasche die festhängenden Theilchen auf das Filter gespült und das Gefäss vollständig rein, zu neuem Gebrauche beiseite gesetzt.

Der Apparat gestattet die Anwendung aller gebräuchlichen Methoden der Präcipitation und Filtration. Will man mittels Decantation auswaschen, dann wird an Rohr r_2 mittels Kautschukschlauches der Heber *h* befestigt und die Flüssigkeit aufs Filter abgehoben. Rohr r_1 dient in Verbindung mit Rohr r_2 um während der Filtration ein Gas, z. B. Wasserstoff oder Kohlensäure, durch den Apparat zu leiten.

Zum ununterbrochenen Auslaugen breiartiger Massen nach dem Gegenstromprincipe benutzt E. Langen in Köln (*D. R. P. Nr. 32 936) einen Apparat, bei welchem die Auslaugeflüssigkeit wiederholt die in gleichmässiger Schicht in Bewegung befindliche Masse nach einander durchdringt und die Aufeinanderfolge der Massedurchdringungen entgegengesetzt zur Bewegung der Masse gerichtet ist. Der Apparat setzt sich aus mehreren Einzelsystemen zusammen, deren Anzahl davon abhängt, in welcher Beschaffenheit die beiden Endprodukte (die ausgelaugte Masse und die Lauge) erhalten werden sollen ¹⁾.

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 258 S. 26.

Nach E. Francis¹⁾ erhält man ein sehr widerstandsfähiges Filtrirpapier durch Befeuchten des gewöhnlichen Filtrirpapiers mit Salpetersäure von 1,42 spec. Gew.

Um mittels eines Hebers immer nur die oberste Schicht einer Flüssigkeit absaugen zu lassen, versieht L. Opländer in Dortmund (*D. R. P. Nr. 30 662) denselben am Ende des eintauchenden Schenkels mit einem Schwimmer und hängt zur geraden Führung den ganzen Heber an ein über Rollen geführtes, mit einem dem Auftriebe durch den Schwimmer entsprechend schweren Gegengewichte versehenes Seil. Auch erhält die Ansaugöffnung, um eine ruhige Einströmung in der oberen Schicht zu sichern bezieh. ein Aufrühren der Flüssigkeit durch senkrechte Strömungen oder Wirbel zu verhindern, mehrere wagerecht angeordnete Zuflussröhrchen. Bei dem entsprechend dem Fallen des Flüssigkeitsspiegels erfolgenden Senken des Hebers kann man durch Aufhalten des Gegengewichtes das Absaugen unterbrechen, ehe der Bodensatz erreicht ist²⁾.

Den Wimpf'schen Heber liefert die Möncheberger Gewerkschaft in Kassel aus Thon in der durch Fig. 98 veranschaulichten Form. Der kürzere Schenkel *d* ist von einer weiteren Röhre *c*

Fig. 98.

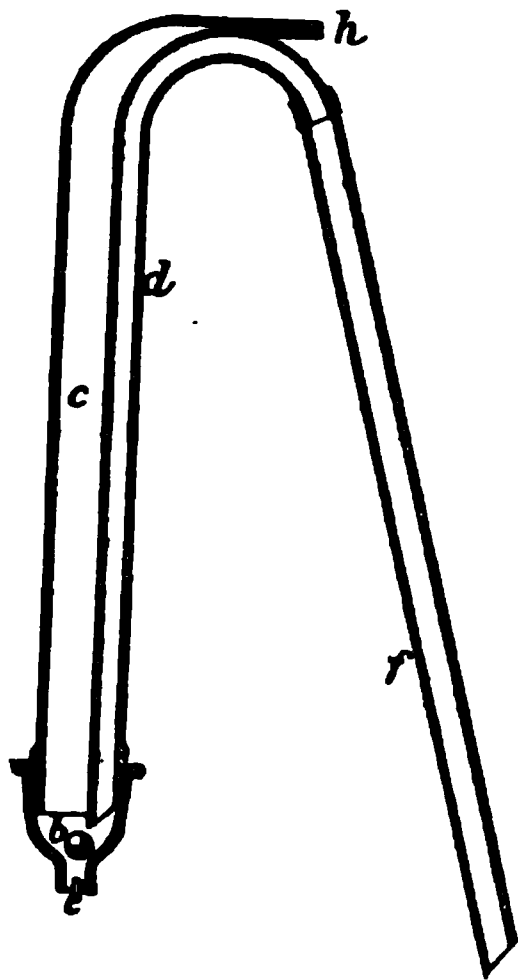
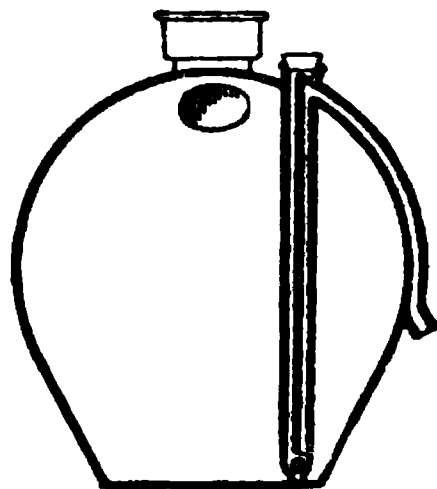


Fig. 99.



umgeben, welche oben geschlossen und am unteren Ende *e* mit Kugel- oder Kegelventil *b* versehen ist. Beim Eintauchen des Apparates in die abziehende Flüssigkeit hebt sich das Ventil und das Rohr *c* sowie der Schenkel *d* füllen sich beide gleichmässig bis zur Höhe der abzuziehenden Flüssigkeit. Bläst man nun durch den oben bei *h* angebrachten Rohransatz Luft ein, so wird die

Flüssigkeit, da die Oeffnung *e* geschlossen ist, durch *d* nach *f* getrieben und der Heber tritt in Wirksamkeit, worauf man sofort mit Blasen aufhört und die Anblaseöffnung auf irgend eine Weise verschliesst. Jetzt lastet kein Druck auf dem Ventile *b*, die Flüssigkeit kann ungehindert

1) Journ. Chem. Soc. 1885 S. 183.

2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 256 S. *37.

nachfließen und das Gefäß bis auf den letzten Rest entleert werden. Will man das Abhebern unterbrechen, so ist es nur nöthig, wiederum, aber diesmal etwas anhaltender, in *h* zu blasen, wodurch das Ventil *b* geschlossen wird und der Heber abläuft. Soll das Abziehen wieder beginnen, so hat man abermals in das Rohr *h* zu blasen, so dass das Spiel von Neuem beginnt. Vortheilhaft ist es ferner, die für Salpetersäure bestimmten Thongefässe mit derartigen Hebern zu verwenden, wie Fig. 99 (S. 366) zeigt (vgl. J. 1883. 474; 1884. 440).

Um Niederschläge von dem Filter zu trennen, empfiehlt F. A. Gooch¹⁾ statt Papierfilter mit Alkohol befeuchtetes Anthracen als Filtermittel zu verwenden, welches nach beendigter Filtration durch Benzol o. dgl. gelöst wird.

W. Hempel²⁾ verwendet als Filterpresse für Laboratorien durchlochte Porzellanplatten *a* (Fig. 100 und 101) mit dazwischen liegendem Gummiringe *b*; in letzterem ist in ein seitliches Loch eine Glasröhre *c* eingeschoben, an welche sich die etwa 3 Meter lange Druckleitung *C* anschliesst. Als Träger der Filter *A* dient ein eisernes Gestell *B* mit Glastafeln *d* und Glasrinne *e*. Soll der Apparat benutzt werden, so nimmt man die Filter aus einander, legt auf die Porzellanplatten *a* zuerst ein grobes, passend geschnittenes Stück Leinwand, dann ein Stück Fließpapier, hierauf den Gummiring *b*, dann wieder ein Stück Fließpapier, ein zweites Leintuch und endlich die zweite Porzellanplatte. Das Ganze presst man mit 4 eisernen Schrauben, über welche Gummischuhe gezogen sind, zusammen. Die zu filtrierende Flüssigkeit wird in den Trichter *f* gegossen.

Fig. 100.

Fig. 101.

Vorrichtungen zum Filtriren und Trocknen leicht oxydierbarer Niederschläge wurden von W. Bachmeyer und N. v. Klobukow angegeben³⁾.

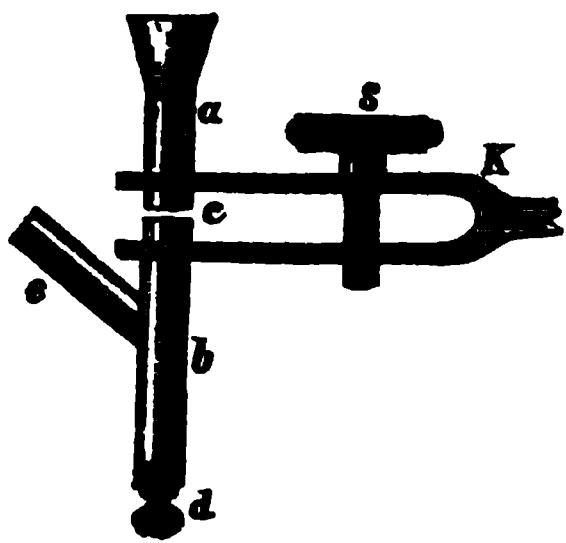
¹⁾ Chemie. News 51 S. 230.

²⁾ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1434.

³⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. *59 u. *395.

Als kleinen Filtrirapparat verwendet K. Haushofer¹⁾ kurze Glasröhren *a* und *b* (Fig. 102) von 3 Millim. lichter Weite bei 1 bis 1,5 Millim. Wandstärke. Beide sind an einem Ende genau abgeschliffen und dann in einer Klammer *K* so befestigt, dass sie übereinander stehen und die abgeschliffenen Enden sich eben berühren. *a* ist oben

Fig. 102.



trichterförmig erweitert, und *b* besitzt im oberen Drittel eine gleich weite, schräg nach oben gerichtete Ansatzröhre *e*. Das untere Ende von *b* ist durch einen Pfropfen oder eingeschliffenen Glasstöpsel *d* verschlossen, wenn filtrirt werden soll. Zwischen die abgeschliffenen Enden der Glasröhren bei *c* wird ein angefeuchtetes Scheibchen von doppeltem Filtrirpapier gebracht, welches den Rand der Glasröhren etwa 1 Millim. überragt, worauf man die abgeschliffenen Enden durch die Klemmschraube *S* gegen einander presst.

Ist die zu filtrirende Flüssigkeit in die Röhre *a* gebracht, so saugt man behutsam durch den über *e* gesteckten Gummischlauch die Luft aus *b*. Das Filtrat sammelt sich schnell über *d* und wird von dort durch Oeffnen des Verschlusses abgelassen. Durch Aufgiessen von Wasser lässt sich auch das Auswaschen des Niederschlages bewerkstelligen. Dieser befindet sich, nachdem die Klemmschraube gelöst ist, auf dem oberen Papierscheibchen in einer kreisförmigen Lage von 3 bis 4 Millim. Durchmesser und lässt sich ohne erhebliche Verluste und mit geringem Aufwande von Wasser auf ein Objectivglas oder Uhrglas übertragen.

A. Watt²⁾ empfiehlt für Laboratorien einen durch Elektricität getriebenen Schleuderaппarat (Centrifuge).

Wärmemessung und -Regelung. S. A. Andrée³⁾ beschreibt ein Hydropyrometer für Zwecke der Metallurgie. In dem Gefässe *A* (Fig. 103 u. 104 S. 369) aus dünnem Messingblech befindet sich der Mischer *C*, welcher aus einem Siebbleche *a* und zwei gelochten Ringen *b* besteht, zwischen denen ein Drahtgewebe *c* befestigt ist, um den erhitzten Eisencylinder *d* aufzunehmen, worauf der Rührer durch den aus Fischbein hergestellten Stab *e* auf- und abbewegt wird. Beim Hineinwerfen des Probeylinders *d* durch das Rohr *H* öffnet sich die Klappe *h*, um sofort durch ein Gegengewicht wieder geschlossen zu werden. Das Wassergefäss ist auf 4 Klötzen *m* befestigt und mit Pappeckel *o* umgeben; der übrige Raum des Gefässes *D* ist mit loser Baumwolle gefüllt. Ein geschlitztes Metallrohr *G* soll das Thermometer

1) Sitzungsber. d. mathem.-physik. Kl. d. bayer. Akademie zu München 1885 S. 224.

2) Chem. News 52 S. 232.

3) Jernkont. Ann. 1884.

schützen. Die Erhitzung des Eisencylinders *d* geschieht in bekannter Weise in der Fig. 103 gezeichneten eisernen Kapsel *V*¹⁾.

Fig. 103.

Fig. 104.

Fig. 106.

Fig. 105.



G. Th. Beilby in Midcalder (D. R. P. Nr. 33405) verwendet für Wärmemessungen trockene atmosphärische Luft, welche in einem kleinen Behälter *a* (Fig. 105) eingeschlossen wird. Beim Erwärmen wird ein Theil derselben durch das Verbindungsrohr *d* in die mit Kühler *e* umgebene Messröhre *b* gedrückt und treibt in dieser den Quecksilberpfropfen *c* in die Höhe, so dass durch die veränderte Stellung des letzteren zur Gradtheilung von *b* das Volumen der aus *a* nach *b* gedrückten Luft bestimmt werden kann. Hierbei kann man das in der Verbindungsröhre *d* enthaltene Gas, da es von dem Temperaturwechsel unbeeinflusst bleibt, vernachlässigen.

1) Aehnliche Apparate sind längst bekannt; vgl. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe Bd. 1.

Die Temperatur wird dann in bekannter Weise berechnet. — Durch die in Fig. 106 (S. 369) dargestellte Anordnung wird in dem Apparate während der Arbeitszeit ein annähernd gleicher Druck dadurch erhalten, dass man das freie Ende der Messröhre *b* sich in ein luftdicht geschlossenes Gefäss *j* von verhältnissmässig grossem Inhalte endigen lässt. Dieses Gefäss ist gleich der Messröhre *b* von einem Gehäuse *e* so umschlossen, dass rundum ein freier Raum zum Einleiten von Dampf behufs Aufrechterhaltung einer gleichbleibenden Temperatur gebildet ist. Wenn das Verhältniss der kubischen Inhalte der Messröhre *b* und des Gefässes *j* bekannt ist, so kann die Berichtigung für die schwachen Druckänderungen innerhalb des Apparates leicht an der Gradtheilung angebracht werden.

H. Seger¹⁾ verwendet zur Messung von Temperaturen bis zur Schmelzhitze des Goldes Legirungen von Silber und Gold, für höhere Temperaturen solche von Gold und Platin. Wenn jedoch letztere über 15 Proc. Platin enthalten (1200°), so haben sie den Nachtheil, ungleichmässig zu schmelzen, so dass eine an Gold reichere Legirung aussaigert. Für hohe Hitzegrade sind daher zu Tetraëder geformte Gemische aus gemahlenem Feldspath und feuerfestem Thon zu empfehlen. Bringt man nun in der Wand oder der Einsetzthür eines Brennofens eingemauerte Schauröhren oder Gucklöcher an und stellt diese kleinen Tetraëder von etwa 2 bis 3 Centim. Höhe im Ofen im Sehfelde dieser Schaulöcher auf, so sieht man, wenn die Hitze der Schmelzwärme dieser Pyroskope sich nähert, zuerst die dünne Spitze sich neigen und allmählich das Tetraëder niederschmelzen.

Bei dem *Control thermometer* von H. Dankers²⁾ in Dortmund (* D. R. P. Nr. 32 089) drückt die thermometrische Stange, welche in die Malzdarre und ähnliche Räume hineinragt, mittels des in einem Pumpenstiefel sich bewegenden Kolbens das in einen Stiefel eingebrachte Öl, Glycerin o. dgl. unter einen kleinen Kolben und hebt diesen oder lässt denselben sinken. Vom oberen Ende dieses Kolbens geht eine an diesem befestigte Schnur zum oberen Theile eines Schreibstifthalters, mit welchem die Schnur verbunden ist. Je nach der Ausdehnung oder dem Zusammenziehen der Stange wird auf einer durch Uhrwerk gedrehten Papierscheibe die Zu- oder Abnahme der Wärme im Darrraume selbstthätig aufgezeichnet (derartige Apparate sind wenig zuverlässig).

Nach J. Murrie in Glasgow (* D. R. P. Nr. 32 903) wird zur Erweiterung der Messgrenze von Quecksilber- oder ähnlichen Thermometern eine unter Druck befindliche thermometrische Flüssigkeit, meistens Quecksilber, bei ihrer Temperaturzunahme veranlasst, eine andere unter gleichem Druck stehende Flüssigkeit (Alkohol) zu comprimiren. Demgemäss besteht das Thermometer aus dem Quecksilberbehälter *d* (Fig. 107), der Röhre *c* und dem Alkoholbehälter *h*. Ueber dem Queck-

1) Thonindustriezeit. 1885 S. 104 u. 121.

2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 257 S. *191.

silber kann sich in d noch eine verdampfbare Flüssigkeit befinden, um die Empfindlichkeit des Thermometers zu erhöhen.

Nach A. Blümcke¹⁾ setzt sich, wie aus Fig. 108 zu entnehmen, das Rohr R , welches sich an das Gefäß G des Thermostaten anschließt, nach oben fort und mündet in das Gefäß G_1 . Um den Apparat zum Gebrauche herzurichten, füllt man zuerst den U-förmigen Theil des Rohres R mit dem ein für allemal in demselben bleibenden Quecksilber. Hierauf giesst man bei offenem Hahne H die Flüssigkeit ein; etwa sich

Fig. 107.

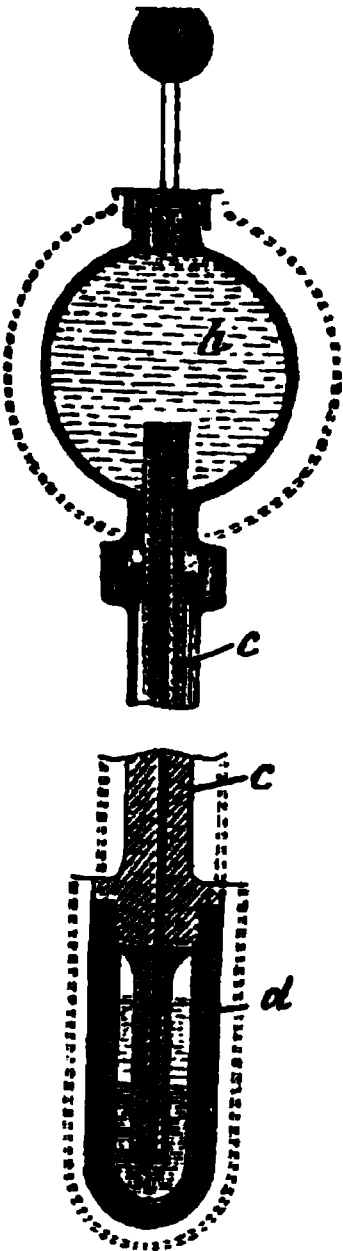
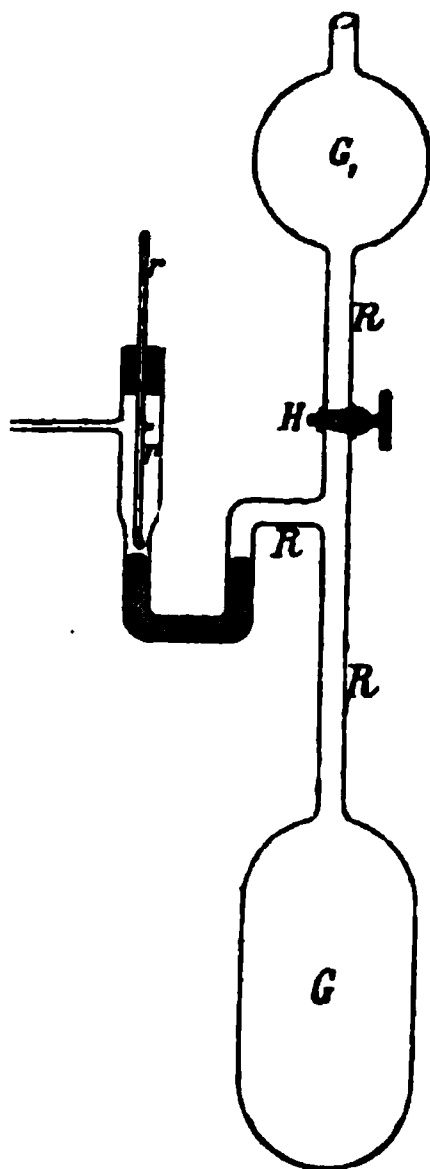


Fig. 108.



bildende Luftblasen kann man leicht entfernen. Dann setzt man das Ganze bei immer noch offenem Hahne in das Bad und schliesst bei Erreichung der gewünschten Temperatur ab. Das Quecksilber ist dabei nur solchen Schwankungen ausgesetzt, wie sie der drückenden Flüssigkeitssäule in R und G_1 entsprechen; diese kann man aber so gering machen, wie man will, z. B. in sehr einfacher Weise durch Saugen oder Einblasen von Luft am oberen Theile des Gefäßes G_1 . Das Gaszuleitungsrohr r ist also nur um ganz geringe Beträge zu verschieben. Soll die Temperatur geändert werden, so braucht man nur den Hahn zu öffnen und im geeigneten Augenblicke zu schliessen.

1) Annal. der Physik 25 S. 419.

Nach N. A. Randolph¹⁾ erhält man einen einfachen und empfindlichen Thermostat (Fig. 109), wenn man in ein Proberöhrchen Quecksilber *M*, dann Alkohol *A* giesst und darauf einen Gummistopfen setzt, welcher das Trichterrohr *C* trägt. Uebersteigt nun die Temperatur einen gewissen Punkt, so schliesst das im Rohre *C* stehende Quecksilber die untere Oeffnung des Rohres *f*, so dass das durch Rohr *e* zutretende Gas nur durch eine kleine seitliche Oeffnung *o* des Rohres *f* entweicht, um die Flamme brennend zu erhalten, bis bei sinkender Temperatur die untere Mündung des Rohres wieder frei wird. Für Wasserbäder u. dgl. wird in die Gasleitung *GE* (Fig. 110) ein Luftthermometer *A* eingeschaltet, aus welchem bei steigender Temperatur Quecksilber in das Gabelrohr *C* tritt und die Gaszuführung zum Brenner *I* unterbricht, während durch Schlauch *H* die Zündflamme *J* brennend erhalten wird. (Vgl. Loth. Meyer J. 1884. 425 — nicht V. Meyer.)

Bei dem Thermoregulator von V. H. Veley²⁾ ist die grössere Kugel *a* (Fig. 111) mit Olivenöl, die kleinere *b* mit Quecksilber gefüllt. Das Rohr *c* ist in den Hals der Kugel *a* eingeschmolzen und schliesst dieselbe oben ab. Es muss daher bei einer Temperatursteigerung das Oel in die Kugel *b* eindringen und das Quecksilber in die Höhe treiben

Fig. 109.

Fig. 110.

Fig. 111.



wo es in bekannter Weise das Gaszuflussrohr *e* absperrt; dieses ist aus Metall gefertigt und kann in einer am oberen Ende von *c* angebrachten Stopfbüchse auf und ab bewegt werden, so dass man die Temperatur beliebig einstellen kann. Am unteren Ende des Gaszuflussrohres ist ein kleines Rohr *d* angebracht, so dass zwischen der Spitze des Zuflussrohres und der Wandung von *d* das Gas noch durchziehen kann, wodurch eine feinere Einstellung bewirkt werden soll.

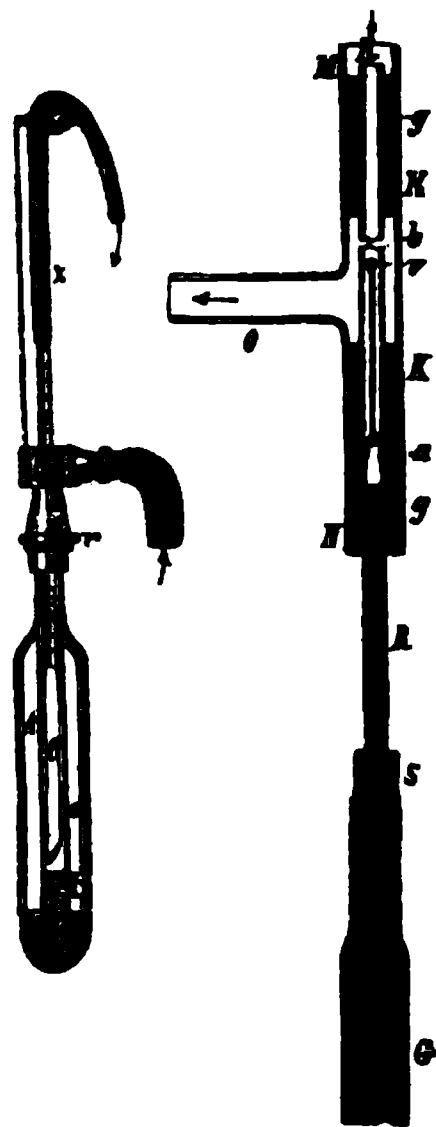
1) Journ. Frankl. Inst. 116 S. 465; 118 S. 178.

2) Journ. Chem. Soc. 43 S. 370.

Nach E. H. v. Baumhauer¹⁾ wird zur Herstellung eines Thermoregulators in einem Probecylinder *A* (Fig. 112) mittels Kork oder durch Ausziehen vor der Lampe ein unten etwas ausgezogenes Rohr *B* dicht eingesetzt, in welchem sich das Rohr *C* verschieben lässt. Beim Erwärmen treibt die in *A* eingeschlossene Luft das Quecksilber im Rohre *B* hoch, während das unten schräg abgeschnittene Rohr *C* das Gas zum Brenner führt. Das durch das Kniestück *r* eingetretene Gas geht durch den ringförmigen Raum zwischen *B* und *C*, die untere Oeffnung des auf Grund von Versuchen mit entsprechender Theilung versehenen Rohres *C* und durch den Schlauch *z* zur Lampe. Wird beim Steigen des Quecksilbers die untere Oeffnung von *C* geschlossen, so erhält die Flamme nur noch die durch die kleine Oeffnung *o* im Rohre *C* ziehende Gasmenge, damit sie nicht ganz verlöscht.

Fig. 112.

Fig. 113.



Nach U. Kreusler²⁾ lässt man zur Herstellung eines Thermoregulators ein Rohr *R* (Fig. 113) durch angemessenes Erhitzen bei *a* etwas zusammenlaufen, so dass sich hier eine das Durchfallen des Schwimmers verhütende Verengung bildet. Hierauf wird die Röhre bei *b* mit der Feile durchschnitten. Mit Hilfe der recht sorgsam central gebohrten Korkringe *K* werden sodann beide Rohrenden in ihrer ursprünglichen Stellung dem T-Stück *MNO* eingefügt, doch so, dass sie bei *b* einen etwa 0,5 Millim. messenden ringförmigen Spalt zwischen sich lassen. Nachdem man sich überzeugt hat, dass der Kopf des Schwimmers *v* ohne Anstand durch diese Stelle hindurchgeht, wird der Zwischenraum *g* mit Gypsbrei ausgefüllt. Den Schwimmer stellt man sich her, indem man an einen Glasfaden beiderseits wohl gerundete Knöpfchen anschmilzt. Das obere Kügelchen *v*, das eigentliche Ventil vorstellend und das Innere der Rohrstücke *R* nahezu ausfüllend, soll doch so viel Spielraum gestatten, dass durch hier durchziehendes Gas eine kleine Flamme gespeist werden kann, was am besten vor dem Zusammenstellen des Apparates ausprobiert wird. Das untere Kügelchen, welches lediglich das Einsinken des Schwimmers verhüten soll, wird zweckmässig etwas kleiner genommen. Bei dem Quecksilbergefässe *G* ist es wesentlich, dass der Kork *S* Quecksilberdicht schliesst und doch eine Verschiebung des Rohres *R* zulässt, um den Quecksilberstand der gewünschten Temperatur anpassen

1) Compt. rend. 99 S. 370.

2) Chem. Zeit. 1884 S. 1321.

zu können. Das Leuchtgas tritt durch Rohr *R* ein, geht zunächst ungehindert durch den Ringspalt *b* und durch Rohr *O* zum Brenner. Das in Folge der Erwärmung sich ausdehnende Quecksilber erreicht allmählich den Schwimmer und beginnt, diesen zu heben. So lange der Kopf des Schwimmers den Spalt noch nicht ganz erreicht hat, bleibt der Gaszutritt unbehindert; sobald aber das Kugelchen *v* in die Ebene des Spaltes zu

Fig. 114.

liegen kommt, wird der Gaszufluss so weit gehemmt, dass nur noch die zur Speisung der Minimalflamme unerlässliche Gasmenge längs des Schwimmerkopfes hindurchziehen kann. — Um sich vor den Gefahren eines plötzlich gesteigerten Gasdruckes zu sichern, schaltet Krensler in die Leitung eine Flasche *g* (Fig. 114) mit Glycerin ein, in welcher von dem nicht luftdicht schliessenden Korke *k* eine weite Glasröhre *c* gehalten wird. Der dicht schliessende Korkstopfen *K* hält in seitlicher Bohrung das mit Wassermanometer versehene Gaszuleitungsrohr *r*, in der Mitte ein kurzes weiteres Rohrstück. Dies soll lediglich dienen, dem etwas engeren, aber erheblich längeren Rohr *p*, welches in dem Korke *K* leicht verschiebbar sein muss, eine sichere und vermöge des Kautschukschlusses bei *m* luftdicht haltende Führung zu geben. Das Glasrohr *p*, dessen Querschnitt so bemessen sein soll, dass es dem höchsten Bedarfe an Gas

auch bei schwachem Drucke genügt, trägt nahe der oberen Mündung den durchbohrten Pfropf *q* und dieser endlich ein glockenförmig erweitertes Glasrohr nebst Manometer und einem seitlichen Ansätze für den Austritt des Gases. Das durch *r* einströmende Gas drückt den Flüssigkeitsspiegel und somit den aus einer hohlen Glaskugel gefertigten Schwimmer *s* nach unten. Die Bewegung überträgt sich durch einen in die Kugel gesteckten gut gerichteten Draht auf das unten spitz zulaufende Glasröhrchen *o* welches demnach um so tiefer in das Glasrohr *p* eintritt, je stärker der Gasdruck ist. Der zwischen beiden Rohren bleibende enge Zwischenraum vermindert die Durchgangsgeschwindigkeit des Gases um so mehr, je länger derselbe ist, somit auch, je grösser der Gasdruck ist.

L. Knudsen ¹⁾ hält eine grosse Sicherheitslampe für besonders wesentlich. Der fast ganz mit Oel gefüllte Behälter *A* (Fig. 115 S. 375) steht durch Rohr *r* mit der Gasleitung in Verbindung. Das Gas tritt durch das mit Hahn *h* versehene Rohr *b* und *c* in das weite Rohr *B* ein, streicht durch die mehr oder minder hohe Oelschicht, geht durch Rohr *d* und die mit loser Baumwolle gefüllte Flasche *G* zum Brenner *L*. Nimmt nun der Gasdruck zu, so steigt das Oel im Cylinder *B*, erschwert dadurch

1) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet S. 134. (Andet Band. Kjöbenhavn 1884.)

den Durchgang des Gases durch Rohr *c* und hebt somit den Einfluss der Drucksteigerung auf. Soll der Brenner *L* gleichmässig mit Gas unter einem Drucke von 5 Millim. versorgt werden, so stellt man den Hahn *H* der Hauptgasleitung so, dass der Druckmesser *T* 10 Millim. Druck zeigt, und den Hahn *k* derart, dass *t* 5 Millim. Druck angibt. Nun steigert man den ersteren Druck wieder auf z. B. 25 Millim. und taucht das unten

Fig. 115.

schief abgeschnittene Rohr *c* so tief in das Oel ein, dass das ausströmende Gas abermals unter 5 Millim. Druck steht. Der Gasdruck kann dann über 10 Millim. schwanken, ohne dass der im Brenner verändert wird. Ferner taucht man je nach dem für den Brenner *L* gewünschten Gasdruck das Rohr *c* verschieden tief in das Oel ein. Steigt nun der Druck in dem Thermoregulator *v*, so entweicht das überschüssige Gas durch Rohr *pe* zum Brenner *I*, wo es sich durch die Sicherheitsflamme *S* entzündet, auf diese Weise allerdings verloren geht. Der Brenner *L* wird theils durch den mit Weingeist gefüllten Thermoregulator *v* und Rohr *m*, theils durch Rohr *n* gespeist, um das vollständige Verlöschen zu verhindern.

A. Fock ¹⁾ will dadurch gleichmässige Temperaturen erzielen, dass er in das cylindrische Blechgefäss *A* (Fig. 116) ein zweites *B* einlötet; der geschlossene Raum zwischen beiden steht durch kurze Rohrstücke *a* und *b* mit der Röhre *c* in Verbindung. An diese schliesst sich oben ein Rückflusskühler *C*; unten ist dieselbe durch den Hahn *r* zu

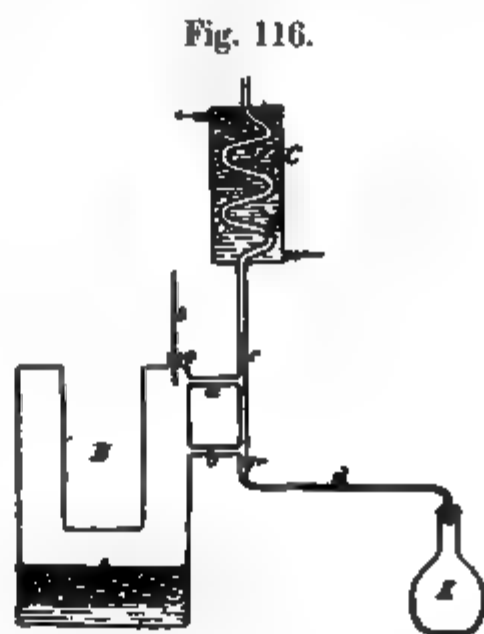


Fig. 116.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1124.

schliessen bezieh. unter Vermittelung des Rohres *d* mit dem Auffangkolben *K* in Verbindung zu setzen. Die Oeffnung *e* für das Thermometer *t* dient gleichzeitig zum Einführen einer geeigneten Flüssigkeit in das Gefäss *A*. Beschickt man sodann das Gefäss *B* mit hochsiedenden Substanzen, wie Paraffin, Olivenöl oder einer leichtflüssigen Metallegirung, so werden dieselben, wenn man bei geschlossenem Hahn *r* die Flüssigkeit in *A* zu lebhaftem Sieden bringt, die durchaus gleichmässige Temperatur des Dampfes annehmen. Wählt man als Flüssigkeit für das Gefäss *A* keine einheitliche Substanz von festem Siedepunkt, sondern etwa Erdöl, so ist man dadurch im Stande, jede Temperatur, soweit sie das Quecksilberthermometer angibt, constant herzustellen und gegebenenfalls gleichmässig zu steigern. Wünscht man z. B. eine Temperatur von *n* Grad, so hat man so lange abzudestilliren, d. h. den Hahn *r* offen zu halten, bis das Thermometer *t* die Temperatur *n*⁰ anzeigt; alsdann schliesst man den Hahn *r*, so dass das Destillat in das Gefäss *A* zurückfliesst, und die Temperatur in *B* wird langsam und gleichmässig folgen, bis sie den Grad *n* erreicht hat. Um auch mit Erdöl eine möglichst gleichmässige Temperatur zu erzielen, ohne dass man nöthig hat, die Heizflamme zu regeln, empfiehlt es sich, eine passende Fraction aus demselben zu verwenden, welche ja mit Hilfe des Apparates selbst leicht herzustellen ist.

Der Thermoregulator von B. Schulze¹⁾ zeichnet sich durch leichte Zerbrechlichkeit aus.

Beider Spirituslampe mit unveränderlichem Flüssigkeitsstande von C. Reinhardt²⁾ ist die etwa 4 Liter fassende Glaskugel *a* oben mittels Gummistopfen *b* und unten mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Das aus Messing gefertigte

Fig. 117.

Speiserohr *e* mit Hahn *f*, das gläserne Luftrohr *g* sowie ein Zinkblechgestell *d* vervollständigen die Lampe. Drei aus starkem Messingblech gefertigte Lampen *h* mit doppeltem Luftzug, mit Reguluschraube *i* und Abschlussbahn *k* sind durch lange Gummischläuche mit dem Messingbe-

1) Chem. Centralbl. 1885 S. *865.

2) Dingl. polyt. Journ. 256 S. 402.

hälter *n* verbunden. Der Behälter *n* ist durch einen 2 mal durchbohrten Korkstopfen verschlossen, welcher an seiner Umfläche 4 senkrechte, rinnenartige Vertiefungen trägt. Bei geschlossenen Hähnen *k* und *f* wird durch den Hals *b* die Kugel *a* mittels Trichter gefüllt, ohne dass jedoch letzterer in *g* eintritt. Nun wird *b* geschlossen; der Spiritusstand in dem Behälter *n* und somit auch in dem Brenner der Lampe *h* ist nun bedingt durch die höhere oder tiefere Stellung des Luftrohres *g*. Hat man *g* passend gestellt, was durch die Anordnung des Gummischlauchstückes *m* leicht zu bewerkstelligen ist, so kann der Hahn *f* geöffnet werden, dann nach einigen Sekunden auch der Hahn *k*. Es tritt nun durch die Rinnen des Korkstopfens nach *n* und von da durch *g* Luft in die Kugel *a*, der Spiritus tritt durch Rohr *e* in die Lampe, so lange bis der Stand den Luftzutritt durch das Rohr *g* nach *a* abschliesst. In dem Maasse, als Spiritus verbrennt, sinkt der Stand desselben; es tritt durch *g* Luft ein und die Speisung geht vor sich. — Ein aus Zinkblech gefertigter Wasserbehälter *n* (Fig. 117 (S. 376) und 118) ruht auf einem Wandbrette und ist in der Nähe des erwähnten Raumes *A* angeordnet. *b* ist ein mit Gummistopfen verschlossener Einfüllstutzen, *c* ein Gummistopfen, durch welchen das Luftrohr *g* mit dem Gummischlauchstückchen *m* führt, *e* ein mit Hahn *f* versehenes Speiserohr, welches mit dem Zinkbehälter *l* verbunden ist.

Ein Wasserstandsglas *i* ist durch Gummischlauch mit zwei angelötheten Messingröhrchen am Behälter *a* verbunden. Das aus verzinktem Eisenblech gefertigte grosse Wasserbad *W* ist durch Gummischlauch mit dem Zulasshahne *k* des Behälters *a* verbunden. Die Speisung des letzteren besorge ich durch die Wasserleitung, indem eine Glasröhrenleitung vom Wasserleitungshahne bis zum Behälter *a* an der Wand entlang gelegt ist.

R. Müncke bringt einen Bunsen'schen Brenner in den Handel mit runder Gasausströmungsspitze.

Die Regelung der Luftzufuhr geschieht durch Höher- und Niederstellen des Rohres *c* (Fig. 119) im Rohr *b* mittels Schraubenmutter *f* und Anschlagestift *d*. (Bei einem in meinem Besitze befindlichen Brenner ist die Schraube bald lahm geworden. *F*.)

Zur Erzielung gleichmässiger Temperaturen empfiehlt A. Kalecsinsky¹⁾ ein Schwefelsäuredampfbad, — W. Ramsay²⁾ den Dampf von Monochlorbenzol (Siedep. 132°), Monobrombenzol (Siedep. 155), Anilin (Siedep. 184), Monobromnaphtalin (Siedep. 280°) u. s. w.

Fig. 118.

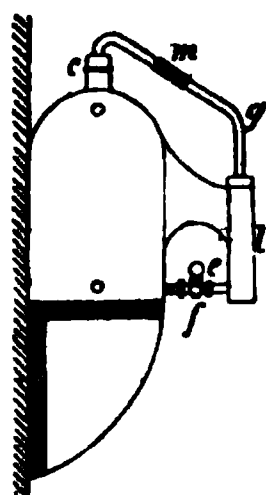
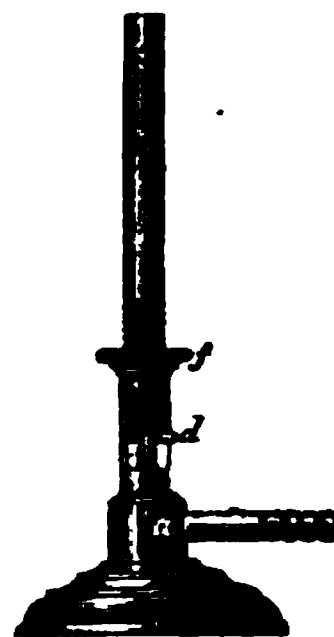


Fig. 119.



1) Chem. Centralbl. 1885 S. *29.

2) Journ. Chem. Soc. 1885 S. 640.

Abdampfen, Trocknen und Glühen. Nach G. Lunge¹⁾ wirken chlorsaure Salze auf metallene Eindampfgefäße, bezogen auf 1 Quadratm. Fläche bei siebenstündigem Kochen in folgender Weise ein:

	Oxydirtes Metall Grm.	Chlorsaures Kali zerstört Grm.
I. Kaliumchloratlösung 6,3 Proc.		
auf 1 Quadratm. Gusseisen	11,21	12,26
„ 1 „ Schmiedeeisen	20,10	21,96
„ 1 „ Blei	64,30	12,76
II. Kaliumchloratlösung 25 Proc.		
auf 1 Quadratm. Gusseisen	24,59	26,90
„ 1 „ Schmiedeeisen	44,90	48,94
„ 1 „ Blei	151,12	29,81
III. Calciumchlorat + Chlorealcium 20° Baumé		
auf 1 Quadratm. Gusseisen	85,00	92,65
„ 1 „ Schmiedeeisen	95,00	103,55
„ 1 „ Blei	437,70	86,31

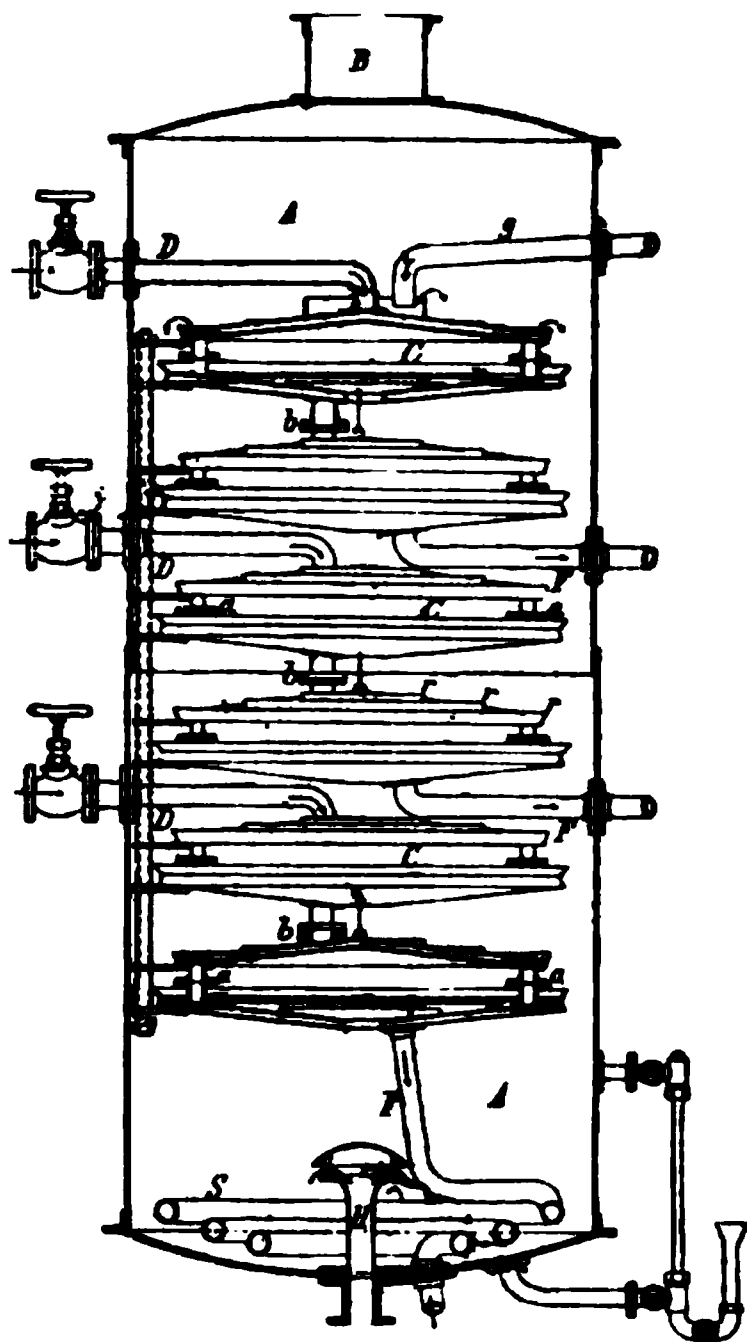
Alle angewendeten Metalle werden somit beim Kochen mit den betreffenden Laugen angegriffen, und zwar von concentrirteren Laugen von chlorsaurem Kali weit mehr als von verdünnteren, und noch mehr von der in der Fabrikation entstehenden gemischten Lauge von Calciumchlorat und Chlorealcium. Da die letztere in der Praxis weit concentrirter als die hier angewendete von 20° Baumé (bis 39° B.), so wird der Angriff auf die Metalle auch viel stärker als in der Versuchsreihe III sein. Berechnet auf das Gewicht des aufgelösten Metalles ist in allen Fällen der Angriff am schwächsten auf das Gusseisen, weitaus am stärksten auf das Blei und in der Mitte stehend der auf das Schmiedeeisen, welches aber grade der Lauge III gegenüber dem Gusseisen nur wenig nachsteht. Wenn wir bedenken, dass die Berechnungen aus dem gebildeten Chlorid sich nur auf reines Eisen beziehen, das Gusseisen aber wohl nur etwa 92 bis 93 Proc. Eisen enthalten wird, so reducirt sich die Differenz zwischen Gusseisen und Schmiedeeisen noch mehr. — Berechnet auf das Gewicht des zerstörten Chlorats stellt sich ein ganz geringer Unterschied zwischen Gusseisen und Blei heraus, der bei den Versuchsreihen I und II zu Gunsten des Gusseisens, bei III zu Gunsten des Bleispricht, übrigens wohl nicht als wesentlich anzusehen ist. Da man bei Bleipfannen keinesfalls erheblich weniger chlorsaures Kali als bei Eisenpfannen durch Zersetzung einbüsst, dagegen das 5 bis 6fache Metallgewicht verliert und zudem Heizung und Reparaturen viel erheblicher als bei Eisenpfannen sind, so sind letztere vorzuziehen; nach der Versuchsreihe III wäre Schmiedeeisen so gut wie Gusseisen.

A. Zabel in Breslau und A. Wähler in Michelsdorf (*D. R. P. Nr. 29 754) verwenden zum ununterbrochenen Verdampfen von Flüssigkeiten mittels Abdampf ein cylindrisches Eisenblech-

1) Chem. Industrie 1885 S. 5.

gefäß *A* (Fig. 120), welches durch Stutzen *B* mit der Luftpumpe verbunden ist. Auf den mit Dampfzuführungsröhren *D* und Ablassröhren *F* versehenen Heizkörpern *C* sind kreisförmige Erhöhungen *r* angebracht, über welche die zu verdampfende Flüssigkeit läuft. Ober- und Untertheil sind durch zwei Stutzen *a* mit einander so verbunden, dass die Innenräume der beiden Theile mit einander in Verbindung stehen. Der Abdampf tritt in die Heizkörper *C* und gibt hier seine Wärme an die durch das Rohr *g* eintretende, am Aussen- und Innenmantel der Heizkörper herunterlaufende Flüssigkeit ab, gelangt durch die Verbindungsstutzen *b* in die Heizkörper *C*, wo der Dampf ebenfalls seine Wärme an die über dieselben fallende Flüssigkeit abgibt und von da durch die Rohre *F* bezieh. die Schlange *S* ins Freie gelangt. Die Flüssigkeit fällt auf den Boden des Gefäßes *A*, wo sie durch den die Schlange *S* durchstreichenden Dampf vom letzten Heizkörper noch weiter verdampft wird, und verlässt schliesslich durch den Ueberlaufstutzen *H* den Apparat.

Fig. 120.

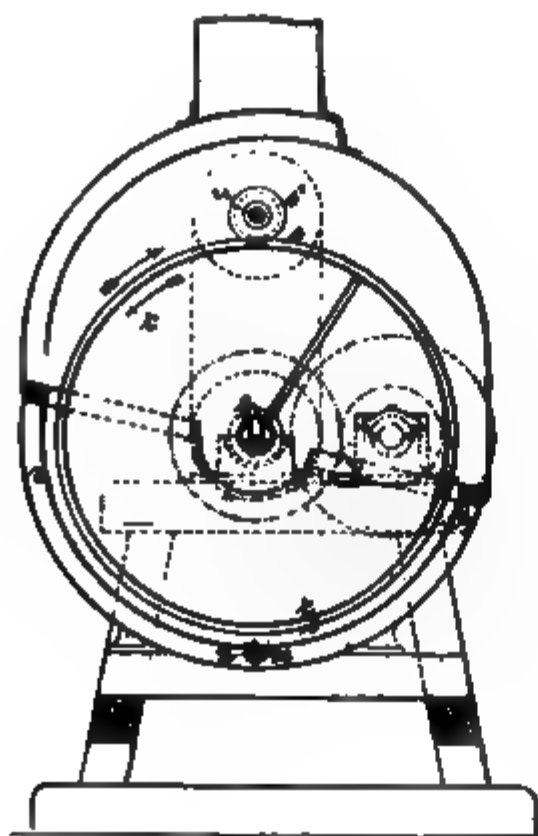


Bei dem in Fig. 121 (S. 380) im Längenschnitt und in Fig. 122 im Querschnitt dargestellten Eindampfapparat von E. Theisen (*D. R. P. Nr. 28 241) ist die mit Dampf- oder Heissluft-, Zu- und Ablass versehene hohle Welle *k* mit hohlen Scheiben *t* besetzt, in die der Dampf aus der hohlen Welle eintritt und aus denen die Condensprodukte auf bekannte Weise in die hohle Welle zurückfliessen. Die hohlen Scheiben *t* drehen sich in den durch die schmalen halbkreisförmigen Körper *r* gebildeten und von senkrechten Seitenflächen begrenzten Wellentiefen, wodurch der Vortheil erreicht wird, dass die zu verdunstende Flüssigkeit in den verhältnissmässig engen Zwischenräumen zwischen zwei Wellen *r* von geheizten oder ungeheizten Scheiben durchschnitten und in dünnen Flächen in den Verdunstungsraum gehoben wird. Neben jeder Scheibe *t* tauchen in die Wellentiefen die aus glattem oder gewelltem Bleche gebildeten Scheiben *s*, welche auf der hohlen Welle *k* lose zittern, auf Welle *u* von den Frictionsscheiben *s*¹ gedreht werden. Die Scheiben *s*¹ ertheilen dadurch den Scheiben *s* entgegengesetzte Drehrichtung, als die

hohlen Scheiben *t* haben. Die durch das Rohr *v* eintretende Flüssigkeit wird demnach von den Scheiben *s* aus den Wellentiefen in dünne Schichten heraufgehoben und der Einwirkung des in den Scheiben *t* be-

Fig. 121.

Fig. 122.



findlichen Dampfes noch mehr ausgesetzt. Der Wellboden des Apparates wird durch bei *w* einströmenden Dampf erhitzt. Um die eingedickte Flüssigkeit aus den Wellentiefen abzuziehen, sind letztere in ihrer Breite am tiefsten Punkt geschlitzt und durch ein gemeinschaftliches Rohr *z* verbunden, das durch einen der Länge des Rohres entsprechenden massiven Kolben so abgeschlossen wird, dass sich keine uneingedickte Flüssigkeit im Rohr *z* ansammeln kann; der Kolben *z* ist an seinem vorderen Ende mit Gewinde versehen, mittels welchem er in einem ausserhalb des Apparates befestigten Stütze sitzt. Der Apparat wird oben mittels einer Haube geschlossen, von der seitlich ein Abzug in der

anschliessenden Schlot führt: ebenso kann an der dem seitlichen Abzug entgegengesetzten Seite der Haube eine etwas tiefer wie die Abzugsöffnung liegende, die ganze Breite des Apparates einnehmende Luft-eintrittsöffnung liegen, wobei der durch die entgegengesetzt liegenden Öffnungen entstehende Zug die Verdunstung wesentlich unterstützt.

Zum Abdampfen zähflüssiger Massen gelangen dieselben (D. R. P. Nr 31 580) durch Rohr *b* (Fig. 123) in die von einer darunter liegenden Feuerung geheizte Pfanne *b*, in welcher eine Anzahl Achsen mit glatten oder gewellten Scheiben *a*₁ bis *a*₄ umgedreht werden. Diese Scheiben, welche in die dickflüssige Masse eintauchen, zertheilen dieselbe während der Verdunstung der flüssigen Bestandtheile und befördern dadurch

Fig. 123.

ihrer Feuchtigkeit befreit werden, oder sofort zu einem Becherwerke *c* gelangen, von welchem sie gehoben und in den Trockenofen *e* abgeliefert wird. Dieser Trockenofen besteht aus drei über einander angeordneten Trockenapparaten, wie solche früher von Theisen (*D. R. P. Nr. 17 509) angegeben worden sind. Die Trockenapparate bestehen aus wellenförmigen, von der Trockenluft umspülten Mulden, in welchen die Masse von Schaufelrädern durch einander geworfen und fortgeschoben wird. Die Masse, welche auf einer Seite der obersten Mulde in den Trockenofen *e* eintritt, fällt von jeder Mulde auf die nächst niedere und von der letzten vollkommen trocken auf einer Bahn *f* aus dem Ofen, um aufgefangen und verpackt zu werden. Um beim Abdampfen von menschlichen Abfuhrstoffen die abziehenden Gase zu verflüssigen, ist eine zweite Pfanne *g* mit kreisenden Scheiben angeordnet, welche mit Wasser oder einer die Gase aufsaugenden Lösung gefüllt ist. Die Gase, welche über die Scheiben hinweg nach dem Abfuhrrohre *i* und dem absaugenden Gebläse *k* ziehen, erhalten durch die in die Flüssigkeit der Pfanne eintauchende Scheibe immer neue benetzte Flächen dargeboten, wodurch die Bindung der Gase wesentlich unterstützt wird. Das Druckrohr des Gebläses *k* mündet unter den Rost des Feuerraumes, so dass einestheils das Brennmaterial die im Rohre *k* zugetretene und im Apparate vorgewärmte Luft erhält und anderentheils die brennbaren Gase zur Erhöhung der Wärme wieder benutzt werden. Es kann auf diese Weise, da üble Gerüche nicht mehr ins Freie treten, eine Belästigung der Umgebung vermieden werden (vgl. J. 1855. 193).

A. Gontard verwendet derartige Scheiben auch bei Abdampföfen mit Oberfeuer (vgl. J. 1882. 886). Ueber der Abdampfpfanne (Fig. 124 und 125) liegen zwei Achsen, welche von einer an

Fig. 124.

dem Ofen entlang gelagerten Welle mittels Kegelräder in langsame Drehung versetzt werden. Auf den Achsen stecken Scheiben, welche nahe zur Mitte in die Flüssigkeit in der Pfanne tauchen. Die Scheiben können dabei gerade oder schräg auf den Achsen befestigt sein, so dass sie im letzteren Falle bei ihrer Drehung die Flüssigkeit hin und her

führen. Ueber den Scheiben schliesst sich eng die Decke des Feuerkanals an, in Folge dessen die Heizgase durch die Zwischenräume der sich mit der Flüssigkeit benetzenden Scheiben ziehen müssen, wobei ebenso-
 wie die Wärme der Heizgase vollkommen ausgenutzt, als auch durch die grosse Verdunstungsfläche ein rascheres Eindampfen erzielt wird.

Die Scheiben aus 2 bis 4 Millim.

Fig. 125.

dicke Blech halten sich bei der steten Netzung sehr gut. — In der Leipziger Wollkammerei in Leipzig wurden an einem Siemens'schen Abdampfen¹⁾ zur Wiedergewinnung der Potasche aus Wollwaschwässern zur weiteren Ausnutzung der Wärme der Feuergase in der letzten von denselben beschriebenen Pfanne zwei Achsen mit Gontard'schen Scheiben eingebaut und über deren Leistung Versuche angestellt. Bei diesem Abdampfen streichen die Feuergase

von Roste aus über die Calcinirpfanne von etwa 10 Quadratmeter Bodenfläche, unter einer dahinter liegenden Abdampfpfanne hindurch, über dieselbe nach vorn, wobei sie die darüber liegende dritte Pfanne von unten erwärmen, und ziehen schliesslich über die letztere in den Schornstein. Die drei Pfannen bieten den Feuergasen zusammen 90 Quadratm. Berührungsfläche. Zur Eindampfung von 1 Kubikmeter Flüssigkeit wurden dabei 135 Kilogramm eines Kohlegemisches benöthigt, welches aus etwa $\frac{2}{3}$ Bitterfelder Braunkohle und $\frac{1}{3}$ Steinkohle bestand. Die in der obersten Pfanne eingebauten Achsen mit Scheiben von 900 Millim. Durchmesser, von denen jede Achse 60 je 30 Millim. weit von einander abstehend erhielt, bieten nun eine weitere Verdunstungsfläche von 90 Quadratm.; die Scheiben bewegen sich mit 25 Umgängen in der Minute. Die Heizgase, welche vorher mit einer Temperatur von 250 bis 300° abzogen, haben bei Benutzung der Gontard'schen Scheiben nur noch 100 bis 120° beim Abzuge in den Schornstein. Während vorher der Inhalt der obersten Pfanne kochte und schäumte, so dass öfter Schaum in den Schornstein mit übergerissen wurde und somit Potasche verloren ging, verhindern jetzt die Scheiben das Schäumen und schreitet das Eindampfen in der obersten Pfanne so weit vor, dass oft schon in der darunter liegenden Pfanne die Flüssigkeit zu brennen anfängt, während früher die dicke Masse in der Calcinirpfanne erst 2 Stunden nach der Beschickung Feuer fing. Zu diesem Feuerfangen trägt allerdings das Wollfett des Abwassers viel bei und der noch beigemengte brennbare Schmutz unterhält die Flamme wesentlich. Ist die dicke

1. *Dingl. polyt. Journ.* 229 S. 158, 258 S. 7498.

Masse auf der Calciniirpfanne ordentlich in Brand gerathen, so wird das Feuer auf dem Roste nicht weiter unterhalten. Vor Anbringung der Scheiben konnte der Ofen 30 Kubikmeter Abwasser täglich abdampfen mit den Gontard'schen Scheiben stieg die Leistung auf 45 Kubikmeter. Der Kohlenverbrauch für 1 Kubikmeter Abwasser stellt sich dabei nur noch auf 75 Kilogramm.

Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Futtermittel verwendet F. E. Furry¹⁾ einen 18 Centim. langen 7 Centim. weiten Zinncylinder *A* (Fig. 126) mit Siebboden *s*. Derselbe wird umgekehrt, mit der Probe gefüllt, der Siebboden *v* aufgelegt, *b*. Cylinder wieder aufrecht gestellt und das Abzugsrohr *d* aufgesetzt. Nun wird erwärmt und das im Rohre *b* verflüssigte Wasser durch Rohr *r* abgelassen, schliesslich wieder gewogen.

Nach R. Anschütz und A. Kekule²⁾ hat das Luftbad für Trockenrohre (Fig. 127) nur auf den Breitseiten doppelte Wandung und es befindet sich oben auf jeder Seite eine Reihe von Oeffnungen zum Austritt der Verbrennungsgase. Das Wasserbad ist auf allen Seiten doppelwandig und, wie alle Wasserbadtrockenschränke, mit einer Tubulatur für Austritt der Wasserdämpfe versehen. Bei beiden Bädern wird, wenn das Trockenrohr eingehängt ist, ein einfacher Blechdeckel mit stark übergreifenden Enden aufgelegt, der mit zwei Tubulaturen versehen ist so dass ein Thermometer und ein Thermoregulator eingeführt werden können.

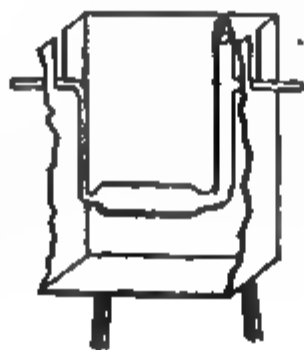
Bei dem in Figur 128 abgebildeten einfachen Exsiccator

Fig. 128.

Fig. 126.



Fig. 127.



1) Chemic. News 50 S. 293.

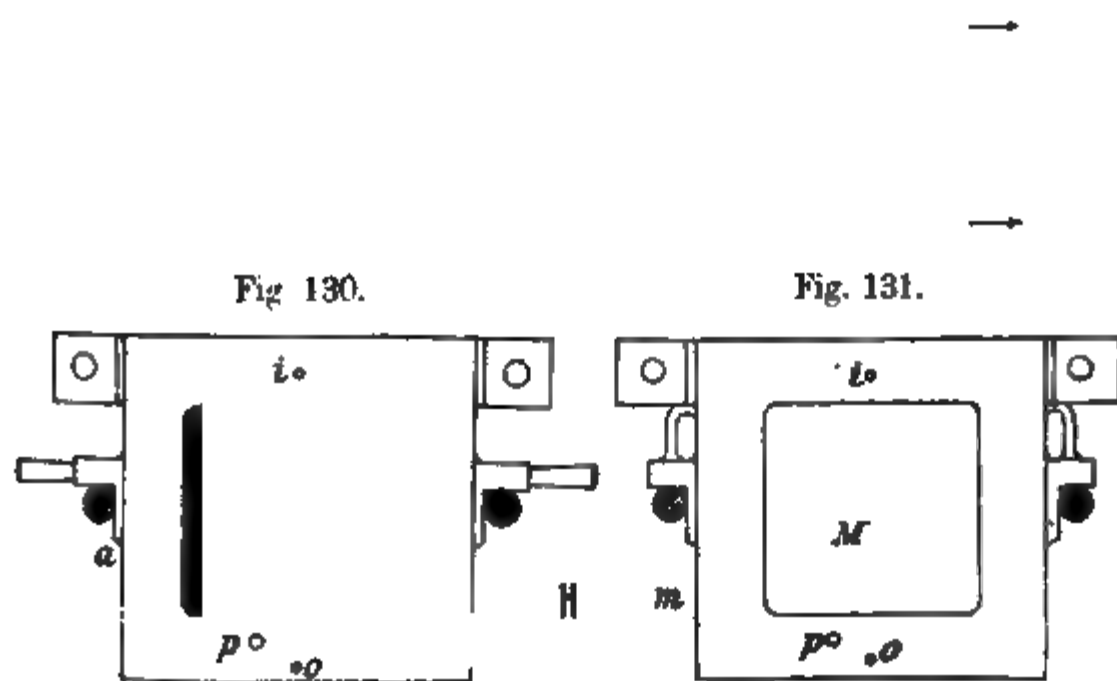
2) Liebig's Annal. 228 S. *301.

ist das Bleirohr mit beiden Enden luftdicht durch den die Exsiccatorglocke schliessenden, dreifach durchbohrten Stopfen geschoben. Durch die dritte Bohrung geht die zum Manometer und zur Pumpe führende Glasröhre. Das Bleirohr ist spiralförmig zusammengerollt und die Spirale auf beiden Seiten mit Nickeldrahtnetz überzogen, so dass eine tragfähige Unterlage entsteht. Das Bleirohr hat die Form eines Steigbügels. Die zu verdunstende Lösung wird in einem passenden Gefäss auf den zur Seite geschobenen Bügel gestellt, dann der Bügel in die Mitte der Glocke geschoben und die Glocke luftdicht auf die als Unterlage dienende Glasplatte aufgesetzt. Sobald der Manometer zeigt, dass die Verdünnungsgrenze erreicht ist, lässt man die Heizflüssigkeit in dem Bleirohr circuliren.

J. Walter¹⁾ und Yvon²⁾ beschreiben ähnliche Vorrichtungen.

O. Zimmermann in Nassau (*D. R. P. Nr. 32 606) will gefälltes Calciumphosphat, Salz, Schlamm u. dgl. in einer mit Dampfheizung versehenen Filterpresse unter Luftverdünnung trocknen. Die Filterpresse (Fig. 129) enthält eine Reihe an jeder Seite mit Sieblech und Presstuch versehene Filterplatten *a* (vgl. Fig. 130). Die

Fig. 129.



1) Journ. f. prakt. Chemie 30 S. *410; 32 S. *425.

2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1885 S. *445.

Kuchenbildung erfolgt in den Räumen M , welche durch Rahmen m (Fig. 131 S. 385) durch die Siebplatten X und durch je eine Seitenwand der Heizkammern c gebildet werden. Die Füllplatten a , die Heizkammern c und die Rahmen m sind mit in einander laufenden Bohrungen i bez. o versehen, welche mit dem durch die beiden Seitenwände der Heizkammer c gebildeten Raume y verbunden sind und zur Zu- bez. Ab- leitung des zur Heizung dienenden Dampfes benutzt werden. Die aus y durch die Kanäle o abgeleiteten Dämpfe finden durch f Abfluss. Die Füllmasse wird in flüssigem Zustande durch den Stutzen g der Kopfplatte B in die Filterpresse geleitet, geht durch die Oeffnung h jeder einzelnen Füllplatte a und die Oeffnungen l jeder einzelnen Heizkammer c und füllt so sämtliche Kammern M der Filterpresse unter Bildung fester Presskuchen an, während das Filtrat durch die Oeffnungen n in den gemeinsamen Ablaufkanal p und von hier nach dem Auslaufe q gelangt. Nun lässt man durch Rohr e Heizdampf eintreten, welcher sich in sämtliche Heizkammern c vertheilt und alle Presskuchen einseitig erwärmt. Gleichzeitig schliesst man den Ablauf q , um die Verbindung mit dem Condensator und der Luftpumpe durch den Stutzen r herzustellen, worauf die Trocknung rasch erfolgt.

Das Princip des von J. Pallenberg in Mannheim und Konr. Walter in Auvelais, Belgien (*D. R. P. Nr. 29 049) angegebene. Apparates besteht darin, dass das zu trocknende Material, nachdem es vorher durch Kneten, Walzen, Quetschen, Schneiden o. dgl. in einem

Fig. 132

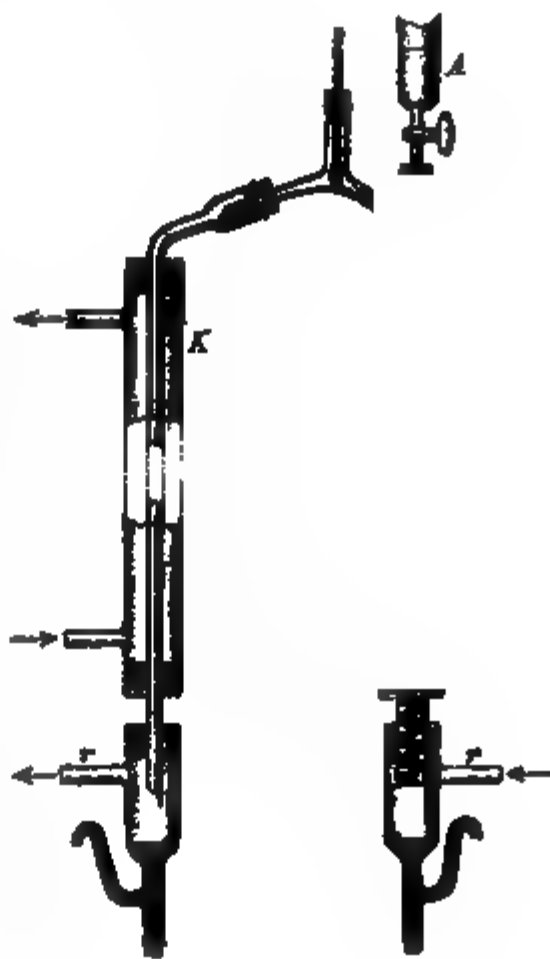
eigenen Apparate oder im Aufgebetrichter A (Fig. 132) selbst gehörig vorbereitet ist, durch zwei cannelirte Walzen b und c aus dem Trichter A durch einen breiten, mehr oder minder zu öffnenden Schlitz d auf eine Trockenplatte f gepresst wird, welche durch Dampf oder auf irgend eine Weise erhitzt werden kann. Gleichzeitig wird der Trichter A , welcher gleich der Trockenplatte f eine beliebige Breite haben kann, in der Pfeilrich-

tung g bewegt, so dass dadurch die aus dem Schlitz d austretende Masse in einem regelmässigen dünnen Bande auf die Trockenplatte f gelegt wird. Die Bewegung des Trichters erfolgt durch zwei seitlich der Trockenplatte gelagerte Schraubenspindeln Q , welche durch Kegelräder und Riemenscheiben abwechselnd links und rechts gedreht

werden, so dass der Trichter einmal nach der Richtung *g*, dann umgekehrt nach *k* fortschreitet. Das auf obige Weise auf die Trockenplatte *f* also bei jedem Gange des Trichters im Sinne des Pfeiles *g* ausgebreitete Material bleibt auf der Platte so lange liegen, bis durch Umsteuerung des Mechanismus der Trichter zurückgekehrt ist. Die ganze Umsteuerung geschieht selbstthätig durch eine bekannte Verbindung von Hebeln, welche die Treibriemen, je nachdem der Trichter vor- oder rückwärts bewegt werden soll, auf die entsprechende Riemenscheibe schieben. Bei jeder Bewegung des Trichters nach *g* hin wird das vorher ausgebreitete und inzwischen trocken gewordene Material durch einen Schaber *e* abgekratzt und weggeschoben. Damit der Schaber *e* nicht auch bei der entgegengesetzten Bewegung von *g* nach *k* hin das Material abkratzt, wird jedesmal bei letzterer Bewegung der ganze Auflageapparat sammt Trichter und Schaber *e* durch zwei excentrische Daumen *m*, welche sich auf das Gestell *m*₁ stützen, um das Gelenk *u* etwas gedreht, so dass dadurch der Auflageapparat während des ganzen Rücklaufes von *g* nach *k* aufgehoben und der Schaber *e* folglich von der Trockenplatte genügend entfernt wird. Diese Anhebung geschieht selbstthätig. Ist also der Apparat einmal im Gange, so erfolgt bei jeder Bewegung des Trichters *A* nach *g* ein Abkratzen und Wegschieben des vorher ausgebreiteten, bereits trockenen Materials und zu gleicher Zeit eine frische Auflegung der Masse auf die frei gewordene Plattenfläche.

Zur Ausführung der fractionirten Destillation will R. Wollny¹⁾ ein Glasrohr *S* (Fig. 133) verwenden, welches innen mit einem spiralgewundenen schmalen Streifen eines Drahtgewebes bekleidet ist (s. diese Fig. *S*) und von aussen mittels des Heizrohrs *H* durch Dampfleitung auf eine constante Temperatur erhitzt und darin erhalten wird. Durch dieses Siederohr lässt man aus *A* die fractionirende Flüssigkeit tropfenweise hindurchfliessen, wobei ein Gemisch von gleichbleibender Zusammensetzung verdampft und überdestillirt. — Der Apparat soll namentlich auch zur Untersuchung von Erdöl dienen.

Fig. 133.



1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. *205.

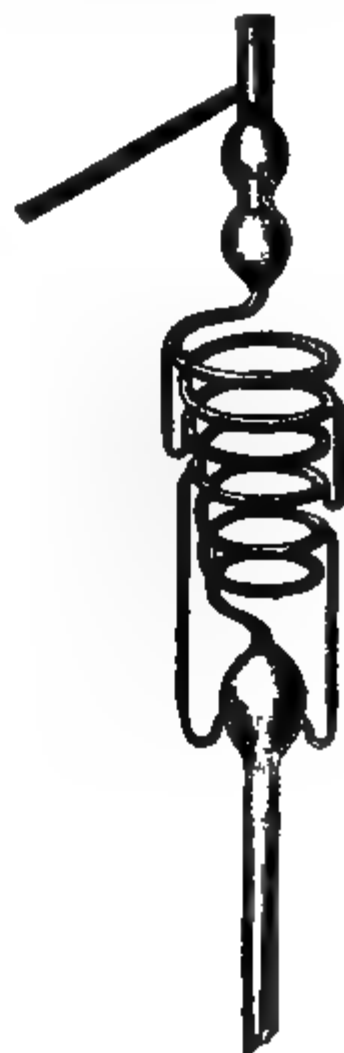
Deussen's Vacuumtrockenapparat besteht aus einer Glasglocke mit aufgeschliffenem Deckel und drei Oeffnungen (Fig. 134). Durch die unterste Oeffnung gehen die Enden der Heizschlange, welche aus einem gewöhnlichen dünnen kupfernen Gasleitungsrohre gefertigt ist, und von dem in *D* entwickelten Dampfe durchströmt wird. Die beiden seitlichen Oeffnungen dienen zum Evacuiren und zum Durchleiten trockner Luft oder anderer Gase.

A. Gorboff und A. Kessler¹⁾ verwenden, um bei fractionirter Destillation unter vermindertem Drucke die Vorlagen leicht wechseln zu können, einen Glaszylinder, dessen mit Paraffin getränkter und mit Kautschukring umspannter Kork das zur Luftpumpe führende Rohr *i* (Fig. 135) und das vom Siedegefäße kommende Rohr *g* trägt. In der mittleren Oeffnung steckt ein kurzes Glasrohr, das durch

Fig. 134.

Fig. 136.

Fig. 135.



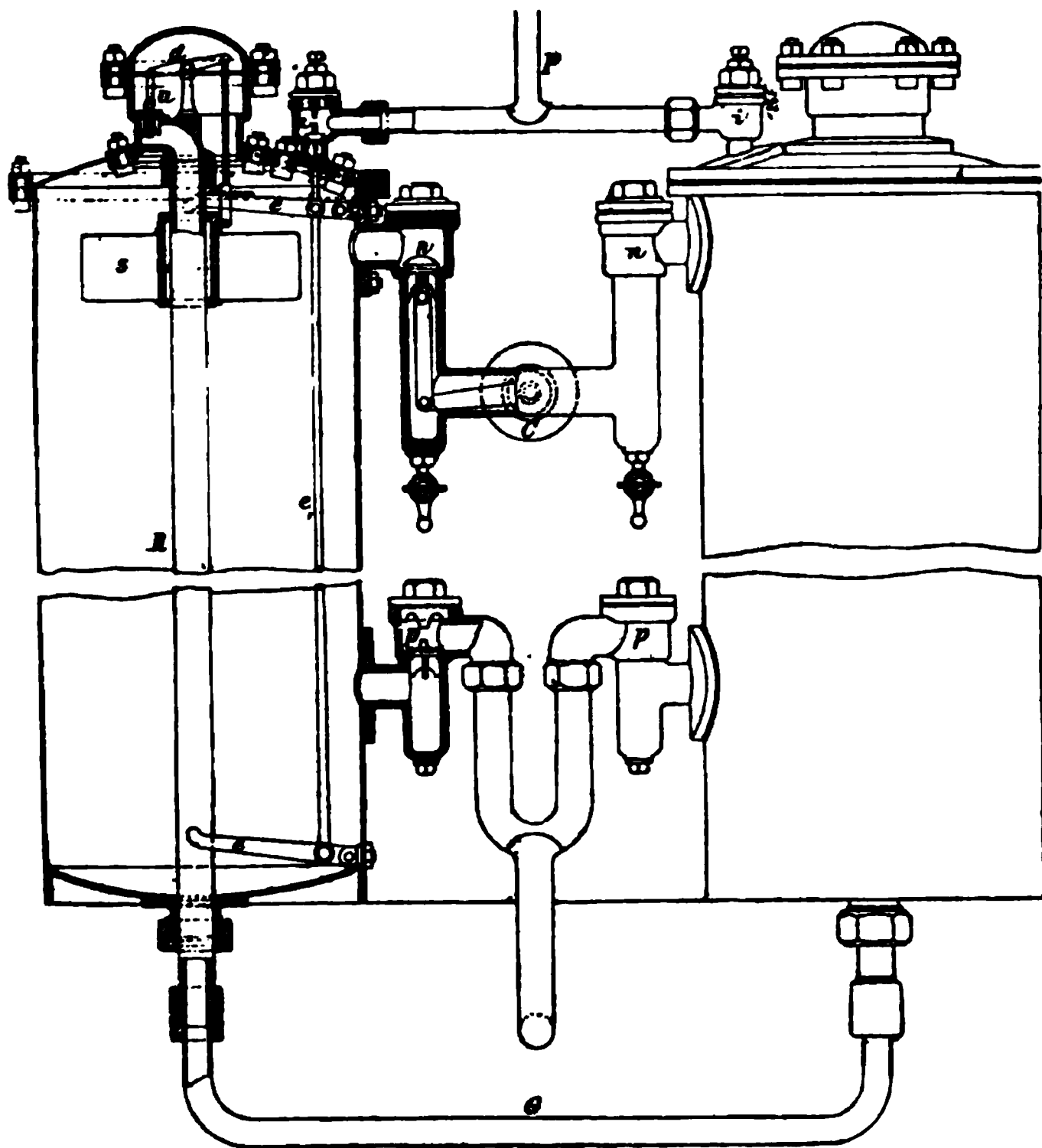
Kautschukstopfen *e* geschlossen wird, in welchen sich der Glasstab *a* leicht drehen und verschieben lässt, um die Vorlage *e* bequem wechseln zu können, ohne die Luftverdünnung aufzuheben.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1363.

F. Anderlini¹⁾ empfiehlt den durch Fig. 136 (S. 388) versinnlichten Apparat für fractionirte Destillation (vgl. J. 1884. 435).

F. A. Schöpfleuthner²⁾ beschreibt eine Vorlage zur Abführung überdestillirter ätherischer Flüssigkeiten. Denkt man sich durch ein in der Achse eines cylindrischen Gefäßes durch dessen Boden nach aufwärts ragendes Rohr *R* (Fig. 137) die Verbindung mit einer Glasglocke bei *G* hergestellt, so kann bei übrigens allseitigem dichtem Verschlusse ohne weiteres Flüssigkeit zugeführt

Fig. 137.



werden, da sowohl die im Gefäße eingeschlossene, als von der eingeleiteten Flüssigkeit dort ausgeschiedene Luft — hier also Gas — ohne Schwierigkeit durch das senkrechte Abzugsrohr *R* entweicht. Wird beim höchsten Stande der eingeleiteten Flüssigkeit das Abzugsrohr geschlossen und bald darauf ein Luftstrom aus einem Presscylinder bei *P*

1) Chem. Zeit. 1885 S. *941.

2) Dingl. polyt. Journ. 256 S. *221.

eingeleitet, so macht die gewünschte Entleerung in höher oder entfernt stehende Behälter durch ein am Boden der Vorlage mündendes weiteres Rohr keine Mühe. Ist dieses Princip an sich schon höchst bequem, so ist die Construction eines sogen. Automaten ohne jede Schwierigkeit, da bei Vermeidung von Stopfbüchsen, Durchbrechungen, Ventilen und Hähnen nach aussen durchwegs solche Verschlüsse, welche Aether nicht angreift (wie Blei, Glycerin, Schellack und Hanf), ohne weiteres angewendet werden können, wie dies auch aus der Zeichnung hervorgeht. Das aus Blech hergestellte Gefäss trägt zunächst am Deckel einen Ventilkopf, in dessen nach abwärts gerichtetem Muffe ein durch den Boden eingeführtes Rohr *R* geschraubt und durch einen Bleiring abgedichtet ist, während ein Ventil *u* so an einem Doppelhebel *d* hängt, dass es durch eine am gegenüber liegenden Ende frei herabhängende Stange geöffnet oder geschlossen und damit die Verbindung zwischen Gefäss und Rohr *R* hergestellt oder unterbrochen werden kann. Am Boden ist das Rohr *R* aus bekannten Gründen bloss durch eine Stopfbüchse, doch mit Blei- einlage, gut abgedichtet und geht wagerecht zum zweiten Gefässe und eine Abzweigung führt nach der Gasglocke bei *G*. Um dieses Abzugsrohr *R* ist ein Schwimmer *s* geschoben, welcher ohne Reibung auf und nieder geht, wenn Füllung oder Entleerung dies veranlasst, und an den Grenzen seiner Bahn auf wagerecht an der Gefässwand drehbar befestigte Hebel *e* drückt, welche durch Vermittelung einer senkrechten Verbindungsstange *e*₁ sowohl das Ventil *u*, als auch das daneben getrennt aufgeschraubte und mit dem Presscylinder bei *P* in Verbindung stehende Ventil *i* öffnen bezieh. schliessen. Der obere Hebel *e* drückt nicht unmittelbar auf die vom Doppelhebel *d* herabhängende Stange, sondern mit der darüber geschraubten Feder, so dass nach Schluss des Ventiles *u* der Hebel noch fortbewegt werden kann. Hierbei schiebt sich auch eine unter dem Ventile *i* über die Verbindungsstange *e*₁ der Hebel *e* geschobene Spiralfeder zusammen, so dass letztere, nachdem die Stange *e*₁ selbst das Ventil aufgestossen hat, das Ventil hoch hält. Strömt jetzt durch *i* Pressluft zu, so findet sie den Weg nach der Gasglocke durch Ventil *u* geschlossen; es muss daher die eingeführte Flüssigkeit unter dem Drucke der Pressluft durch das hierfür angebrachte Ventil *p* entweichen; wenn der Schwimmer *s* in Folge dessen wieder am Boden anlangt, trifft er gegen den unteren Hebel *e* und zieht auch die Verbindungsstange *e*₁ nieder, so dass das Ventil *i* frei wird und sich unter dem darüber lastenden Luftdrucke sicher schliesst, so dass jetzt der fernere Abfluss nur noch unter der Expansivkraft des eingeschlossenen, übrigens sehr beträchtlichen Luftvolumens sich fortsetzt, bis endlich der Flüssigkeitsspiegel so weit gesunken ist, dass auch das Ventil *u*, das der Entlastung wegen aus zwei in einander liegenden Kegeln besteht, sich öffnet und alle Luft nach der Gasglocke bei *G* entweicht. In diesem Augenblicke hört der Druck im Gefässe auf; das Abflussrohr *R* würde sich jetzt nach rückwärts entleeren, wenn nicht das Ventil *p* sich gleichzeitig schliessen würde. — Der Zufluss geschieht ebenfalls durch ein

Ventil, welches in vorliegender Ausführung über dem Entleerungsventile p liegt; beide stehen mit jenen des zweiten Gefässes in Verbindung und es bildet das Ganze einen symmetrisch ausgeführten Apparat, zu welchem bloss drei Rohre führen. Damit die Entleerung auch tief genug möglich wird, steht das Ventil p im Gefässinneren mit einem Rohre in Verbindung, dessen freies Ende fast den Boden berührt; weil durch Herabfallen der Flüssigkeit eine bedeutende Verdunstung herbeigeführt würde, reicht auch vom Einlaufventile n ein Rohr bis zum Boden der Vorlage, beide jedoch so nahe an der Wand, dass der Schwimmer ungehindert vorbei kann. Die Einlaufventile n sind durch ein Gestänge im Inneren der Rohre und Gehäuse so verbunden, dass eines derselben offen steht, wenn das andere geschlossen ist. Wird der Condensator (bei C) in Gang gesetzt, so fliesst die Flüssigkeit in die Ventilgehäuse n und durch das betreffende offene Ventil in die Vorlage. Ist dieselbe voll, so beginnt das vorhin beschriebene Spiel, nämlich das Ventil u schliesst sich zuerst, dann öffnet sich i und der Luftdruck sucht das Gefäss zu entleeren und zwar sowohl durch p , als auch durch das Einlaufventil n . Nachdem aber der von der Flüssigkeit auf das Kegelventil n ausgeübte Stoss ohnehin den Schluss herbeizuführen sucht, kommt diesem auch noch jene durch die im gegenüber liegenden Ventilköpfe verursachte Strömung nach der noch leeren Vorlage zu statten; die Flüssigkeit öffnet sich ihren Weg und sobald auf Ventil n der Druck herrscht, ist auch an ein Oeffnen nicht mehr zu denken, da einerseits die bereits eingeschlagene Stromrichtung, andererseits aber die Reibung in dem Gestänge dies gänzlich verhindern.

A. Schuller¹⁾ hat eine Reihe von Destillationen im luftleeren Raume ausgeführt. Auf die Reinheit der mit der Quecksilberluftpumpe erzielten Gase hat ausser dem Quecksilberdampfe noch das bei Hähnen und Schliffstellen etwa verwendete Schmiermittel und die zum Trocknen benutzte sogenannte wasserfreie Phosphorsäure Einfluss; diese enthalten im Vacuum leicht flüchtige Bestandtheile, deren Dämpfe sich wie auch wahrscheinlich sehr verdünnte Gase voraussichtlich an den Wänden der Pumpe verdichten, um sich bei erneuertem Auspumpen immer wieder zu entwickeln. Als Schmiermittel für Hähne empfiehlt sich eine Mischung der schwer flüchtigen Theile von Wachs und Vaseline, die sich an der Luft nicht verharzt. Zur Vermeidung des Phosphorpentoxyds lässt man die Phosphorsäure etwa an der Luft Wasserdampf aufnehmen; die so entstehende feste Metaphosphorsäure trocknet noch immer sehr gut. Unter den untersuchten Elementen sind auffallend viele, namentlich Se, Te, Cd, Zn, Mg, As, Sb sublimirbar, während merkwürdiger Weise die leicht schmelzbaren: Bi, Pb, Sn schwer destilliren, das letztere bei Rothglut noch nicht merkbar. Die Abweichung von Demarcay (J. 1882. 179), die besonders entschieden beim Sn zu Tage tritt, erklärt sich vielleicht aus leicht flüchtigen Verunreinigungen, welche im Falle

1) Annal. d. Phys. 18 S. *320.

der ersten Destillation Beschläge verursachten, bei wiederholter Destillation aber ausblieben. Aus den Versuchen ergibt sich, dass Na, Se, Te, Cd, Zn, As und Sb im Vacuum so leicht verdampfen, dass man diesen Umstand bei der Reindarstellung zweckmässig verwenden wird. Manche leicht zersetzbare Gemische wie Talg, Wachs, Colophonium u. s. w. können im Vacuum ohne Zersetzung destillirt und von Verunreinigungen befreit werden.

H. Rössler¹⁾ hat einen Tiegelschmelzofen mit Luftvorwärmung (Fig. 138) construiert und zunächst in der Frankfurter Scheideanstalt zum Schmelzen von Edelmetallen in Tiegeln, welche ungefähr 150 Kilogramm Silber fassen, verwendet. Die Vor-

Fig. 138.

wärmung der Verbrennungsluft dient zugleich zur Abkühlung der in die Flugstaubkammer ziehenden Heizgase und befördert dadurch das Absetzen von mitgerissenen Metalltheilchen. Der Zutritt der Luft von vorn unter den Rost wird durch Schliessen des Schiebers *f* verhindert und die vorzuwärmende Luft tritt durch die Oeffnung *a* in den

Luftkanal ein, kommt bei *c* unter den Rost und tritt bei *d* mit den Verbrennungsgasen wieder in den Flugstaubkanal *e* und von da in den Schornstein. Temperaturmessungen haben ergeben, dass nach längerem Gange des Ofens die Luft vor Eintritt in die Koksmasse nahezu 300° hat, und dieser Vorwärmung entspricht auch der Heizerfolg; denn wenn früher die erreichbare Temperatur 1100 bis 1200° betrug, so ist sie jetzt etwa 1400°, entsprechend der Legirung von 60 Proc. Gold und 40 Proc. Platin. Bei fortgesetztem Feuern kann man grössere Mengen Gusseisen schmelzen und bei günstigem Zuge auch reines Nickel, was sonst nur mit Gebläseöfen gut zu erreichen ist (vgl. J. 1884. 1297).

J. A. Kaiser²⁾ beschreibt einen Glühofen für Gasfeuerung. Die Chamottestücke *A* bis *D* (Fig. 139 u. 140 S. 393) ruhen auf einer von 3 Füßen getragenen Blechplatte, während der Ring *E* nur an 3 Stellen die Platte *A* berührt, somit 3 Oeffnungen *a* für den Durchgang der Verbrennungsgase frei lässt. Nach dem Abheben des Deckels *G* können die Stücke *F* und *D* entfernt werden, um den Tiegel *p* in das Platindreieck zu setzen (vgl. J. 1884. 1319).

Unter dem doppelwandigen Trockenschranke (Fig. 141) befindet sich ein eiserner Kasten, dessen ringförmige Zwischenräume *a* von der seitlich eintretenden Luft durchzogen werden, so dass sie heiss

1) Dingl. polyt. Journ. 257 S. 154.

2) Wissenschaftl. Beilage zum Programm der St. Galler Kantonschule. 1882 (Gef. eingeschickt.)

in den Mantel *e* tritt, um durch Rohre *l* auf die Oberfläche der zu verdunstenden Flüssigkeit oder in die zu trocknende Flasche eingeführt zu werden.

V. Meyer¹⁾ fand bei seinen pyrochemischen Untersuchungen, dass Schmiedeeisen und bestes Porzellan leichter schmelzen als Platin. Sauerstoff und Stickstoff haben bis 1700° dieselbe Aus-

Fig. 139.

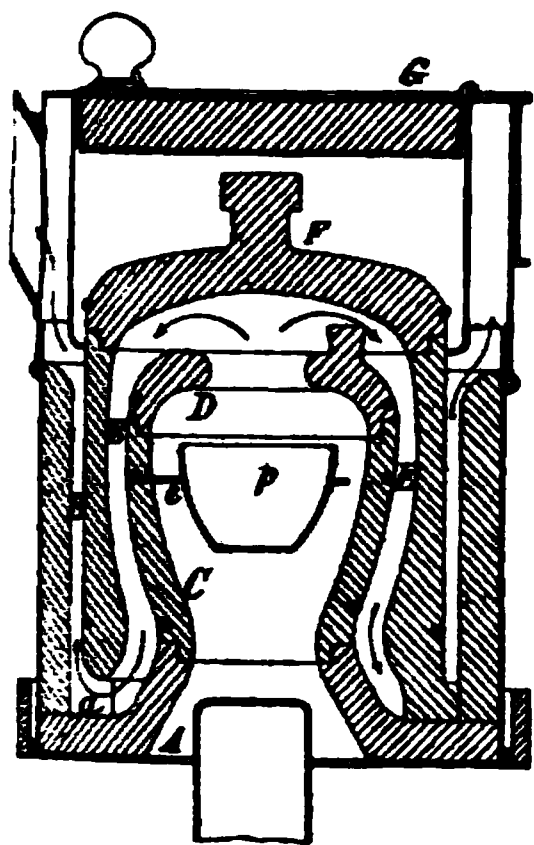


Fig. 140.

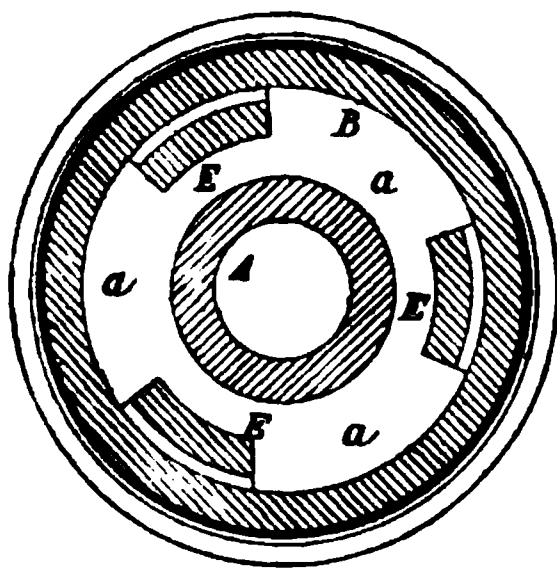
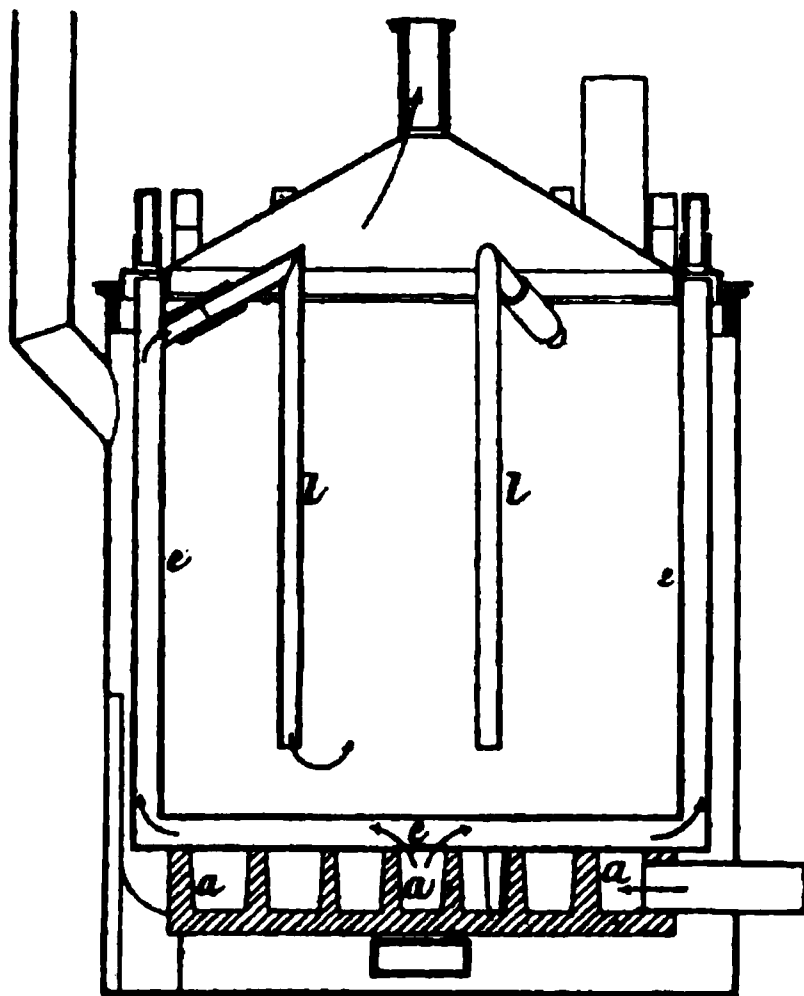


Fig. 141.



dehnung. Kohlenoxyd zerfällt bei 1700° bereits theilweise nach der Formel $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ unter Abscheidung von Kohlenstoff. Kohlensäure zeigt in einem Platinapparate selbst bei 1700° noch keine merkbare Zersetzung. Durch ein mit Porzellanbrocken gefülltes Porzellanrohr geleitet, beginnt sie aber bereits bei 1300° theilweise in Kohlenoxyd und Sauerstoff zu zerfallen, so dass diese Erscheinung durch raue Flächen befördert wird. Stickoxyd bleibt bei 1200° unverändert, zerfällt aber bei 1700° vollständig in Sauerstoff und Stickstoff. Salzsäure zerfällt theilweise in Chlor und Wasserstoff. Wasserdampf beginnt schon bei 1200° in seine Bestandtheile zu

1) V. Meyer: Pyrochemische Untersuchungen. (Braunschweig 1885. Friedr. Vieweg u. Sohn.)

zerfallen, so dass von diesen Verbindungen die Kohlensäure am beständigsten ist.

Beschädigte Platinapparate können dadurch ausgebessert werden, dass man die zu löthende Stelle mit einer Gasflamme rothglühend macht, ein Platinblech auflegt und nun eine Knallgasflamme darauf richtet, bis das Blech schmilzt. Sobald das Platin anfängt, Funken zu sprühen, wobei die Kugel zerfliesst und die Oeffnung bedeckt, muss man die Flamme entfernen. Nach dem Abkühlen entfernt man die hervorragenden Theile mit einer Schlichtfeile und glättet mit Schmirgelpapier.

J. W. Pratt¹⁾ legt auf die beschädigte Stelle von Platingeräthen gepulvertes Goldchlorid und erhitzt allmählich, schliesslich mit dem Gasgebläse, bis das Gold geschmolzen ist.

Fr. Stolba²⁾ empfiehlt die Verwendung von Nickelapparaten für chemische Laboratorien. Schalen und Tiegel aus Nickelblech rosten nicht und sind bei Glühhitze sehr beständig; sie dürfen aber nicht in unmittelbare Berührung mit glühender Kohle kommen, da sie dann brüchig werden. Die beste Art der Erhitzung ist jene mit der Gaslampe oder dem Gasofen; allein auch hierbei ergibt sich ein eigenthümlicher Uebelstand. Selbst aus solchen Flammen, welche nicht im geringsten russen und mit nicht leuchtender Flamme brennen, scheidet sich am Nickelmetalle eine reichliche Russschicht ab, welche fortwährend an Stärke zunimmt und schliesslich abfällt. Obgleich man etwas ähnliches auch bei anderen Metallen beobachten kann, findet dies bei keinem anderen in so auffallendem und unangenehmen Grade statt und muss man, um den Uebelstand möglichst zu mindern, Flammen anwenden, denen man die grösste zulässige Luftmenge zuführt. Die Nickeltiegel selbst leiden durch diese Russschichte nicht; nur werden sie dadurch an der unteren Seite verunreinigt und büssen daselbst ihr schönes Ansehen ein. Nach dem Gebrauche werden sie am besten zunächst mittels einer Drahtbürste oder mittels feiner Eisensiebe und schliesslich mit Seesand gereinigt. Die Nickelschalen eignen sich sehr gut zum Ausglühen und Veraschen mancher Stoffe, zur Behandlung anorganischer und organischer Präparate mit Aetzlaugen und kohlen-sauren Laugen, insbesondere sehr gut zum Schmelzen mit salpetersauren Alkalien und Aetzalkalien, da sie hierbei nur sehr unbedeutend angegriffen werden, und zu demselben Zwecke mit bestem Erfolge sehr oft verwendet werden können. Sehr angenehm ist bei diesen Arbeiten der Umstand, dass das Nickel so schwer schmilzt, nämlich erst in starker Weissglut, so dass man nicht so bald in die Lage kommt, eine Schmelzung der Schale befürchten zu müssen. Das Nickelblech wird von den meisten anorganischen und organischen Säuren auch bei starker Verdünnung derselben mehr oder weniger angegriffen, namentlich bei Luftzutritt und längerer Einwirkung. Dasselbe gilt auch

1) Chemic. News 51 S. 181.

2) Sitzungsber. d. böhm. Gesellsch. d. Wissenschaften 30. Jan. 1885.

von sauer reagirenden Salzlösungen, z. B. von der Lösung des Alauns, Weinstein o. dgl. Hieraus folgt, dass man solche Stoffe von den Nickelgeräthen fern halten muss. Dagegen widersteht es in bemerkenswerthem Grade der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure, so dass man manche Zersetzungen von Mineralien mittels der genannten Säure ganz gut in Nickelgeräthen vornehmen kann. Auch von Blei und Bleioxyd wird Nickel nicht angegriffen. Nickel eignet sich ferner sehr gut zur Herstellung von Federzangen (sogen. Pincetten), Späteln, Tiegelzangen u. dgl.

Verschiedene Apparate. Bei Bestimmung der Stärke im Getreide, in Kartoffeln u. dgl. durch ein 3 bis 4 stündiges Erhitzen mit einer 0,25 bis 0,5 procentigen Weinsäurelösung auf 115° hat nach R. Rempel¹⁾ die allgemein gebräuchliche Lintner'sche Druckflasche den Nachtheil, dass das Gestell der Flasche unbequem zu handhaben ist. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, wird um den Flaschenhals ein Metallring *c* (Fig. 142) fest angelegt, in welchen die Schrauben *b* eingreifen und so den Bügel *e* mit der Flasche verbinden, während die Schraube *a* die Metallplatte *d* und Glasplatte *g* mit einer Kautschukdichtung auf den abgeschliffenen Rand der Flasche presst. Das verwendete Luftbad aus Kupferblech nimmt 4 Druckflaschen auf, welche in die Oeffnungen *l* (Fig. 143) eingesenkt werden, worauf man die aus zwei Hälften bestehende Deckel *g* auflegt, welche mit Ausschnitt für die Flaschenhälse

Fig. 142.

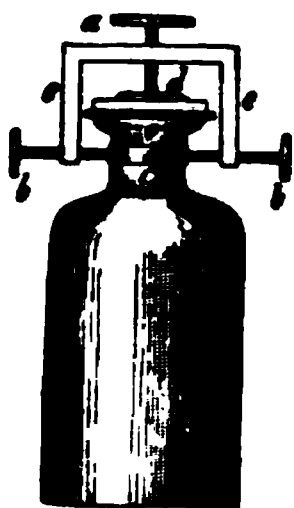
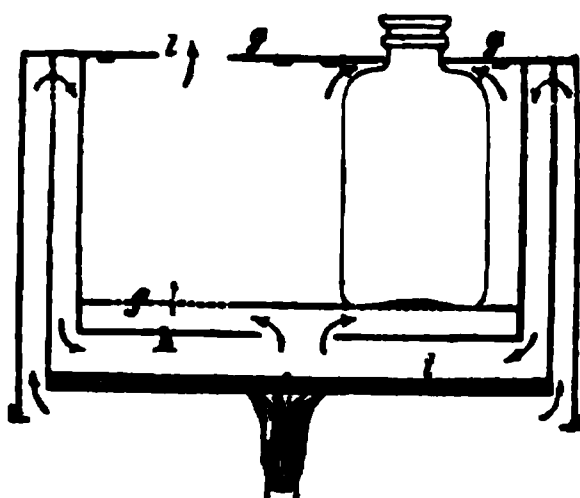


Fig. 143.



versehen sind. Der untere Boden des Kastens ist mit einer Asbestplatte *i* belegt, welche verhindern soll, dass die Böden der Druckflaschen heisser werden als die anderen Theile. Ueber *i* liegt der Boden *h* mit einer Oeffnung in der Mitte; dann folgt der Siebboden *f*, auf welchem die Flaschen stehen. Die durch die Heizflamme erhitzte Luft nimmt den durch die Pfeile bezeichneten Weg durch den Apparat und tritt bei *l* aus, wo zwischen Deckel *g* und dem Flaschenhalse hinreichender Raum gelassen ist. Wird der Apparat mit weniger als 4 Flaschen beschickt, so werden die leer bleibenden Oeffnungen mit gut schliessenden Deckeln versehen.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 621.

R. Müncke¹⁾ construirte Hochdruckkessel (Autoclaven) für Laboratorien; Fig. 144 zeigt den oberen Theil eines solchen. Ein starker Stahlbügel mit Schraube genügt, um bei zweckmässiger Construction der Digestor bis 100 Atm. dichten zu können; dessen Kessel ist aus bestem Kupfer gefertigt und je nach dem erforderlichen Drucke von 3 bis

Fig. 144.

5 Millimeter Wandstärke. Die Innenfläche ist blank; zum Schutze derselben dient erforderlichen Falles ein Einsatz von Blei, Glas, Porzellan oder Thon, welcher mittel Glasplatte verschlossen werden kann. Der halbkugelförmige Deckel besteht bis zum Höchstdrucke von 25 Atm. aus Messing oder Gusseisen, bei höherem Drucke aus Phosphorbronze. Als Dichtungsring dient bis zu 25 Atm. ein Bleiring; bei höherem Drucke dichten die Flächen des Kesselrandes gegen den Deckelrand durch kräftiges Anziehen der Bügelschraube. Unterhalb des verdickten Kesselrandes liegt der starke Ring von Phosphorbronze, welcher in den Lagern die Angriffszapfen des starken Stahlbügels *B* trägt. In dem Deckel *D* eingeschraubt ist das Federmanometer *M* mit der U-förmig gekrümmten Röhre *a*, welche — mit Glycerin gefüllt — verhindert, dass zerstörende Dämpfe in die Kapsel des Manometers gelangen können. Der Deckel *D* trägt ferner das Sicherheitsventil *r* mit dem Schiebergewichte *g*. Die Vorrichtung *n h* vermittelt bei Destillationen die Verbindung mit dem Kühler, welche durch die Ventilschraube *K* geschlossen werden kann; letztere dient daher auch als Abblasevorrichtung. *T* nimmt das Thermometer auf, dessen Quecksilbergefäss entweder, um über den ganzen Raum des Kessels verfügen zu können, nur wenige Centimeter tief in den Deckel, oder anderenfalls tief im unteren Theile des Kessels sich befindet. Ein auf drei Füßen ruhender Mantel von durchloctem Eisenbleche dient dem Digestor als Träger und eine zweckmässig construirte Gaslampe zur Erwärmung desselben. Geprüft werden diese Digestoren mittels Dampfdruck bis zu einem doppelt so hohen Drucke als der am Manometer bezeichnete.

C. F. Cross und E. J. Bevan²⁾ oxydiren die Kohlenhydrate mittels Chromsäure und messen die gebildeten Gase, bestehend aus Kohlenoxyd und Kohlensäure. Die Probe, z. B. Zellstoff, wird mit Schwefelsäure gemischt in die Flasche *e* (Fig. 145) gebracht, dann ein Röhrchen mit Chromsäure eingesetzt und mit der Zwischenflasche *a* und dem Messrohre *n* verbunden. Durch Schütteln der Flasche *e* und ge-

1) Dingl. polyt. Journ. 257 S. 283.

2) Chemic. News 52 S. 207.

hendes Erwärmen wird die Zersetzung beendet. 0,106 Grm. Zellstoff lieferten so 91,5 Kubikcentim. Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bei 15°, entsprechend 43,65 Proc. Kohlenstoff.

P. Hartmann in Brooklyn (*D. R. P. Nr. 32 930) spannt zum Abziehen flüchtiger Flüssigkeiten über den Hals des betreffenden Gefäßes eine Haut mit luftdicht eingesetztem Heberrohre. Durch einen Druck auf die Haut füllt sich der Heber, so dass nach Oeffnung der Verschlussklappe die Flüssigkeit überhebert.

Der Apparat zur Herstellung von Fluorwasserstoffsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure von Hempel (vgl. S. 367) besteht aus einem gusseisernen Topfe *A* (Fig. 146) in dessen aufgeschraubtem Deckel eine eiserne Gasleitungsröhre eingesetzt ist,

Fig. 145.

Fig. 146.

welche bei *b* mit einem Bleirohre *a* verbunden wird. Die Oeffnung *g* kann durch einen Kork verschlossen werden. Der Absorptionsapparat *B* besteht aus einem einfachen, etwa 15 Centim. weiten und 70 Centim. hohen Bleicylinder, welcher am Boden ein etwa 1 Centim. weites Ablaufrohr *c* hat. In dem Bleicylinder liegt eine Kühlschlange *d*, welche aus einem etwa 5 Millim. weiten Bleirohre zusammengerollt ist; aller übrige Raum ist mit groben Holzkohlenstücken ausgefüllt. Beim Gebrauche beschickt man den eisernen Topf mit 1 Kilogr. gemahlenem Flussspath und 1 Kilogr. concentrirter roher Schwefelsäure, rührt die Masse gut um und erhitzt am besten über freiem Feuer. Man giesst dann in eine auf den Absorptionscylinder gestellte Bleischale *e*, in deren Boden einige Löcher gestochen sind, etwa 750 Kubikcentim. Wasser und stellt bei *f* ein Gummi- oder Bleigefäss unter. Durch die Kühlschlange lässt man

einen starken Strom kalten Wassers laufen. Das Wasser vertheilt sich aus der Bleischale auf die Holzkohlen und fliesst über diese dem Fluorwasserstoffgase entgegen; die gebildete Flusssäure sammelt sich in dem Gefässe *f*. Hört das Tropfen bei *h* auf, so giesst man die abgelaufene Flusssäure wieder zurück nach *e* und wiederholt dies so lange, bis der eiserne Topf zum schwachen Rothglühen gebracht ist. Nach dem Erkalten findet man beim Oeffnen des eisernen Topfes eine kaum noch sauer reagirende, trockene Masse von Gyps, welche sich mit einem eisernen Meissel sehr leicht herausstechen lässt. — Aus dieser rohen Fluorwasserstoffsäure erhält man dadurch reines Fluorammonium, dass man sie in 2 Hälften theilt, den einen Theil mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction absättigt, dann wieder mit dem anderen Theile zusammengiesst und hierauf in einer Platinschale eindampft. Es scheidet sich beim Concentriren Fluorwasserstoff-Fluorammion ab; ist dies erreicht, so lässt man erkalten und trennt die Krystalle von der Mutterlauge durch Filtration in einem mit Wachs überzogenen Glas- oder einem Guttaperchatrichter. Durch zweimaliges Umkrystallisiren gelingt es leicht, dieses Salz chemisch rein herzustellen, welches sich in einem Holz- oder Papierkasten ohne Veränderung aufbewahren lässt.

Um Kieselfluorwasserstoffsäure darzustellen, befestigt man an die Flansche *b* mittels eines Korkes eine rechtwinkelig gebogene weite Glasröhre. Ist die Glasröhre wenigstens 18 Millim. im Lichten weit, so ist es nicht nöthig, das entwickelte Fluorsilicium unter Quecksilber austreten zu lassen, da der Gasstrom leicht im Stande ist, das ausgeschiedene Kieselsäurehydrat heraus zu treiben, auch wenn man die Glasröhre unmittelbar in Wasser tauchen lässt.

Zur Werthbestimmung des schwefelsauren Ammoniums bringt F. G.

Fig. 147.

Fig. 148.



Holmes¹⁾ 0,5 Grm. der Probe mit 20 Kubikcentim. Wasser in die Flasche *A* (Fig. 147), 25 Kubikcent. Zehntel-Normalschwefelsäure in den Kugelappart *C*, lässt durch das Tropfgefäss *D* 15 Kubikcentim. einer 20procentigen Natronlauge einfließen und destillirt. Schliesslich wird Luft durch den Apparat gesaugt und die nicht gesättigte Schwefelsäure zurücktitrirt.

1) Chemic. News 52 S. *49

Für Stickstoffbestimmungen verwendet C. Arnold ¹⁾ die Vorlagen Fig. 148 (S. 398). Die Grösse der Kugel muss der Menge der vorzulegenden Säure entsprechen.

J Fleming-Stark ²⁾ verwendet zur Bestimmung des Chlores in den aus Chlorkalkkammern entweichenden Gasen eine Bürette *a* (Fig. 149), welche mit der Wasserflasche *b* durch einen Schlauch verbunden ist. Der Hahn *c* hat eine grobe und eine feine Bohrung; erstere wird geöffnet, wenn durch Heben der Flasche *b* die in der

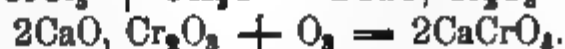
Fig. 149.

Bürette *a* enthaltene Luft durch den zwischen der Bürette und der Waschflasche *e* befindlichen Zweiweghahn *g* ausgetrieben werden soll, letztere, wenn bei gesenkter Flasche *b* durch das in die Chlorkalkkammer ragende Rohr *r* Gase angesaugt werden. Diese gehen durch die bis auf den Boden der halb mit Jodkaliumlösung gefüllten Glascyhnder *d* reichenden Rohre *v*, dann durch Schlauch *f* und Hahnrohr *w* in die Jodkalium und Stärkekleister enthaltende Flasche *e* und durch Hahn *g* in die Bürette *a*. Sind etwa 400 Kubikcentim. Gas durch die Jodkaliumlösung im Rohre *d* durchgesaugt, so wird diese in bekannter Weise mit-Arsenigsäure titirt.

Nach R. Nithack in Nordhausen (*D. R. P. Nr. 30 742) werden heisse concentrirte Lösungen der Chloride und Oxychloride des Magnesiums, Mangans oder Chromes zerstäubt mit heissen Körpern in Berührung gebracht, um dieselben zu zersetzen, z. B.:

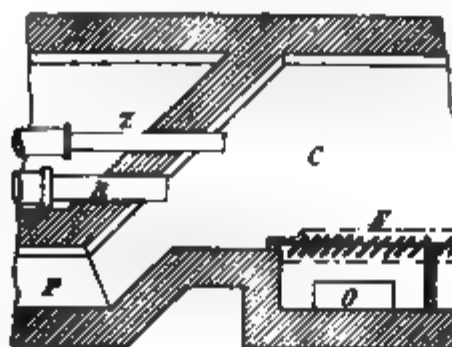
1) Repert. f. analyt. Chemie 1885 S. 57.

2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 311.



Als Ueberhitzer dient das in ein Gewölbe des Flammkanales *A* (Fig. 150) eingelassene Ausflussrohr *R*. Vor der Oeffnung des Zersetzungskanales *C* ist eine mit dem Druckgefäße verbundene Zerstäubungsvorrichtung *Z* eingelassen. Der Kanal *C* und die mit feuerfesten Platten ausgesetzte Kammer *K* enthalten treppenförmige-Einsätze *E* als falscher

Fig. 150.



Boden, durch welchen die herabfallenden festen Massen sich absondern und ohne Beeinträchtigung des Betriebes mittels der verschliessbaren Oeffnungen *O* oder *e* entfernt werden. Die Platten der Einsätze *E* sind entweder unbeweglich in die Rahmen eingeklemmt, oder können, drehbar, durch eine mit den Platten beweglich verbundene Querstange eng oder weit gestellt werden. Die Kammer *K* verjüngt sich zu einem Kanale *C*₁, welcher die Gase durch eine zweite Kammer u. s. w., so lange durch ein Regenerativsystem nach den Condensationsvorrichtungen zu langen lässt. Zunächst wird das Innere des Kanales und der Kammer vorgewärmt; bei etwas verstärktem Feuer drückt man die Lösung durch den aus der Düse vorgeschobenen Zerstäuber über. Die Lösungstheile gehen in inniger Mischung mit der aus *F* hinzutretenden Feuerluft oder in Berührung mit der erhitzten Wandung zersetzen sich im Kanale und in den Kammern nach den oben angeführten Gleichungen. Während die festen Produkte (Oxyde, Superoxyde u. s. w.), durch die Plattensysteme der Kammern zurückgehalten, nach unten gelangen, entweichen die Gase (Verbrennungsprodukte, Salzsäure, Wasserdampf, Chlor) auf oben bezeichnetem Wege (vgl. S. 253).

W. La Coste¹⁾ bestimmt die Dampfdichte hochsiedende Stoffe im Vacuum. — N. v. Klobukow²⁾ beschreibt die Bestimmung der Dampfdichte niedrigsiedender Stoffe.

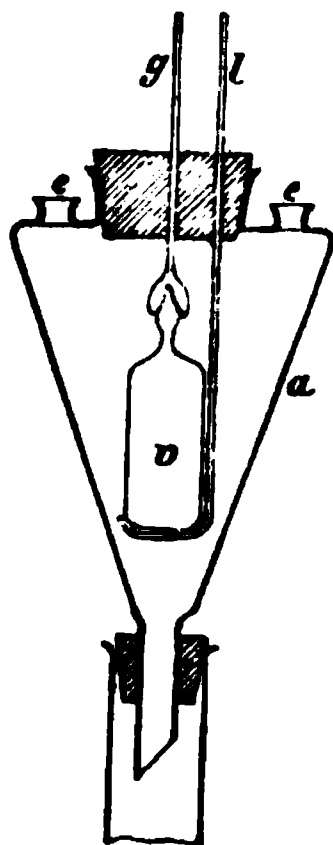
1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2122.

2) Annal. der Physik 22 S. 465.

Der Eintheilung des Baumé'schen Aräometers hat die Association of Manufacturing Chemists¹⁾ in Nordamerika beschlossen, die Formel $n = 145 - 145 : a$ zu Grunde zu legen, worin n den Baumé'schen Grad und a das specifische Gewicht bedeutet. Es ergibt dies für 66° Baumé, was dem Schwefelsäuremonohydrat entsprechen soll, ein specifisches Gewicht von 1.835. (Dadurch wird die Verwirrung unter den Baumé'schen Graden nur noch grösser, so dass die Beseitigung derselben sehr wünschenswerth ist.)

R. Schiff²⁾ befestigt zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten bei höherer Temperatur ein birnenförmiges Gefäss a (Fig. 151) mittels Stopfen auf einem gewöhnlichen Rundkölbchen, in welchem je nach Bedarf die verschiedenen zur Erwärmung des Apparates geeigneten Flüssigkeiten zum Sieden erhitzt werden. Von den beiden engeren Rohransätzen e des Gefässes steht der eine mit einem Rückflusskühler in Verbindung, während in dem anderen ein Thermometer eingesetzt ist. In der mittleren weiten Oeffnung sitzt ein doppelt durchbohrter Kork, in dessen eine Durchbohrung ein mit einem eigenthümlich geformten Helme in Verbindung stehendes Glasröhrchen g eingesetzt ist, während durch die andere der Stiel eines eisernen Löffelchens l geht. Auf l ist (mit ein wenig Papierunterlage) das eigentliche Pyknometer v eingesetzt, dessen Hals in einer capillaren Spitze endet, die jedoch während der Wägungen mit einem dünnen Glaszäpfchen verschliessbar ist. Der Hals hat eine kegelförmige, nach oben spitz zulaufende Erweiterung, auf welche der erwähnte Helm luftdicht aufgeschliffen ist. Durch Auf- und Niederdrücken des eisernen Löffelchens kann man das Pyknometer leicht in den Helm einsetzen oder daraus entfernen. Somit ist das Innere des Fläschchens sammt Helm gegen die äusseren Dämpfe völlig abgeschlossen. Beim Gebrauche des Apparates läuft die Flüssigkeit so lange aus der Spitze in den Helm, bis die Temperatur der äusseren Dämpfe genau erreicht ist, was nach etwa 10 Minuten stets eintreten wird; hierbei ist die austretende Flüssigkeitsmenge nicht verloren, sondern wird in der Biegung des Helmes wiedergefunden. Nach beendigter Erhitzung hebt man den Apparat beim Stopfen aus dem Mantel, nimmt das Pyknometer ab, verschliesst es und wägt, nachdem es erkaltet ist. Hierauf setzt man den ganzen Apparat wieder ein und ist bereit, mittels einer höher siedenden Heizflüssigkeit eine weitere Bestimmung zu machen.

Fig. 151.



1) Amer. Chem. Rev. 2 S. 109.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1538.

H. N. Morse¹⁾ verwendet zur Reinigung von Quecksilber durch Destillation ein etwa 45 Centim. langes, an beiden Enden ausgezogenes Verbrennungsrohr *a* (Fig. 152), welches in einer durch Gasflammen erhitzten schmiedeisernen Rinne liegt. Das Ende *b* ist durch einen Schlauch mit dem Rohre *d*, das Ende *c* durch Gummistopfen mit dem 83 Centim. langen Rohre *e* verbunden, welches etwas in *c* hineinragt, damit der Stopfen nicht mit heissem Quecksilber in Berührung kommt. Beide Verbindungen sind mit Quecksilberzellen *q* umgeben. Die aufwärts gebogenen Enden *h* und *i* sind 6 Centim. lang, um die Schwankungen des Atmosphärendruckes auszugleichen; die Entfernung von *b* bis *h* beträgt etwa 77 Centim. Man taucht nun das Ende *h* in einen mit dem zu destillirenden Quecksilber gefüllten Cylinder, verbindet das Ende *i* mit einer Quecksilberluftpumpe, so dass das Queck-

Fig. 152.

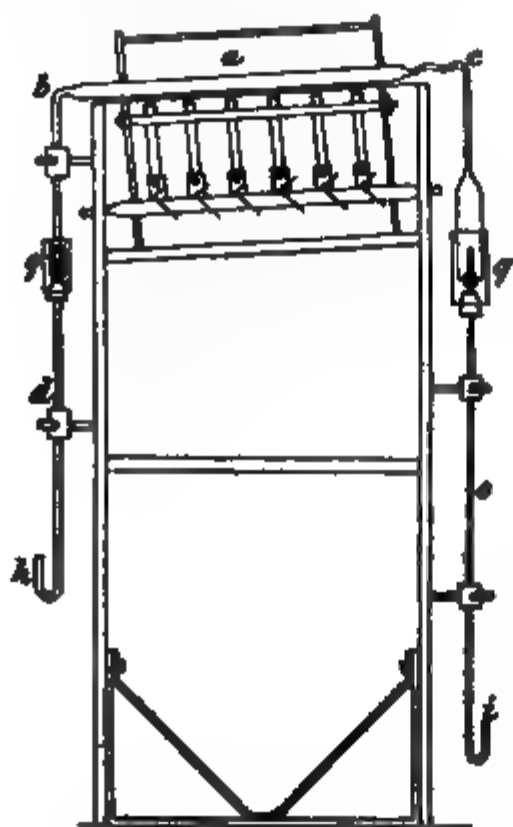


Fig. 153.

silber in das Rohr *a* steigt und die Destillation beginnt. Sobald das Rohr *e* mit dem destillirten Quecksilber bis zur Barometerhöhe gefüllt ist, entfernt man die Pumpe, worauf der Apparat selbstthätig weiter arbeitet.

Bei der Quecksilberluftpumpe von Siemens und Halske in Berlin (*D. R. P. Nr. 28579) werden die Luftmengen, welche bei jedem Spiele der Pumpe in den Stiefel eintreten, durch ein mit seinem freien Ende nach unten gebogenes kurzes Capillarröhrchen in einen stark verdünnten Vorraum *E* (Fig. 153) ausgetrieben. Der Abschluss gegen

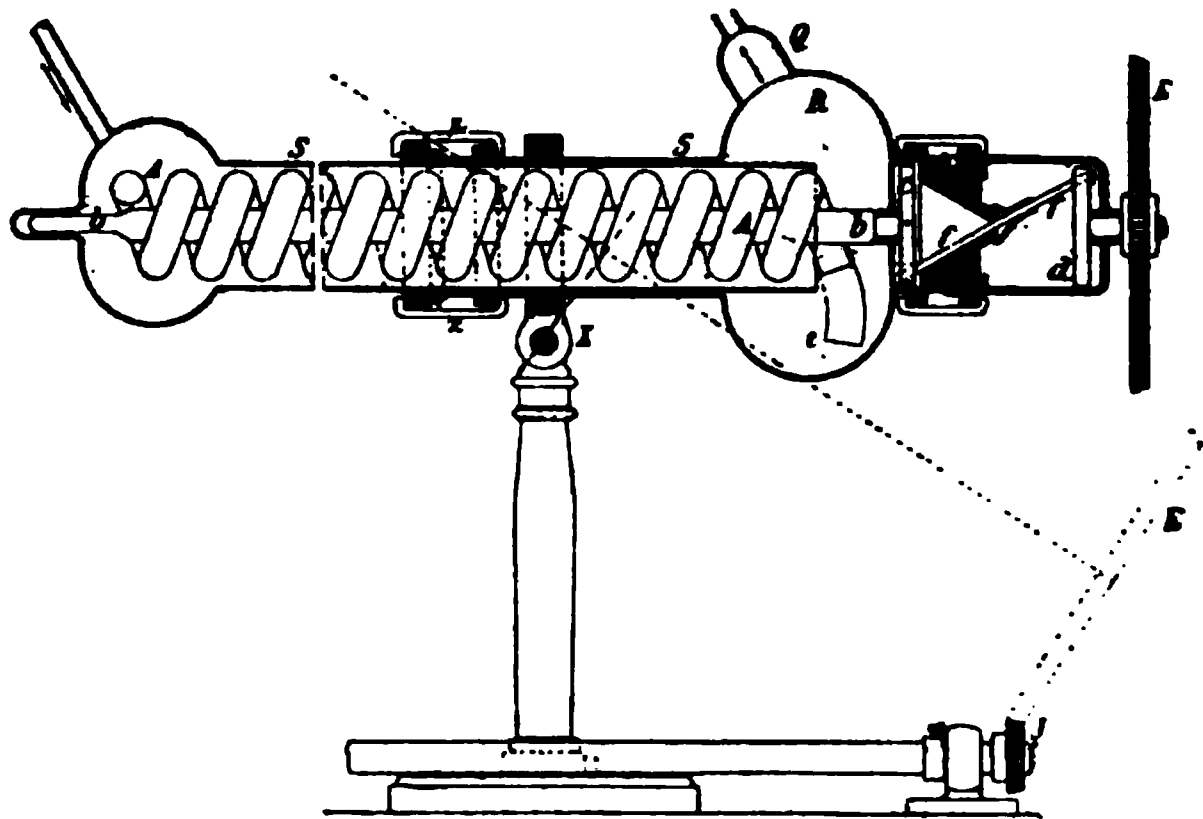
1) Amer. Chem. Journ. 1885 S. 60.

das Wiedezurückströmen der Luft in den Pumpenstiel *A* wird durch Quecksilber bewirkt. Der eine Erweiterung des Barometerrohres *B* bildende Stiefel *A* wird durch Heben und Senken des Gefäßes *C* mit Quecksilber gefüllt und wieder entleert. Nach jeder Entleerung strömt ein Theil der im auszupumpenden Raume noch enthaltenen Luft durch das Rohr *d* in den Stiefel ein. Beim Wiederaufsteigen des Quecksilbers wird zunächst das Rohr *d* durch Quecksilber verschlossen; dann hebt man das Gefäß *C* so hoch, dass auch etwas Quecksilber durch das Capillarrohr *g* in den luftverdünnten Raum *E* überfließt und dabei die Luft mitreisst. Der Spiegel des Quecksilbers *q* wird durch das Abflussrohr *f* auf gleicher Höhe erhalten. Dieses Rohr ist mit einer Verengung oder einem Hahne *h* versehen, durch welche die Zuströmung des Quecksilbers etwas verzögert wird, so dass es eher durch das Capillarrohr *g* läuft, als es am oberen Ende des Rohres *f* erscheint, von da aus einströmt und das Quecksilber *q* zu heben beginnt. Die Luft aus dem Vorraume *E* wird entweder durch eine besondere Luftpumpe ausgesaugt, welche dann gleichzeitig mehrere Quecksilberpumpen versorgen kann, oder auch durch eine besondere Handhabung der Quecksilberluftpumpe selbst. Für den letzteren Fall muss sich im Gefässe *C* so viel Quecksilber befinden, dass man beide Gefässe *A* und *E* damit anfüllen kann. Es geschieht dies, indem man das Gefäß *C* so hoch hebt, dass der Quecksilberspiegel in demselben höher zu stehen kommt als der Hahn *i*, dessen Bohrung an den höchst gelegenen Theilen des Raumes *E* einmündet. Dabei wird durch Oeffnen des Hahnes *i* die aus beiden Gefässen durch das aufsteigende Quecksilber verdrängte Luft in das Freie entlassen, dann der Hahn geschlossen und das Gefäß *C* wieder gesenkt. — Es ist noch zu bemerken, dass beim Steigen des Quecksilbers über die Bohrung des Hahnes dasselbe noch höher in dem zum Recipienten führenden Rohr *d* steigt. Damit es nicht in den Recipienten eintritt, muss der Zugang dazu entweder so lange durch einen Hahn verschlossen werden, oder besser das Rohr *d* ist an einer Stelle so hoch geführt (etwa 90 Centim. über *i*), dass das Quecksilber nicht übertreten kann. Wenn einmal die Luft im Raume *E* einen so hohen Grad der Verdichtung erreicht hat, so drückt sie das Quecksilber *q* durch das Capillarröhrchen *g* in den Stiefel *A* zurück. Geschieht dies so lange, bis dass der Quecksilberspiegel *q* unter die Oeffnung des Capillarröhrchens gesunken ist, so strömt dann auch die im Vorraume *E* angesammelte Luft wieder in den Stiefel *A* zurück und das vorangegangene Pumpen wäre umsonst gewesen. Lässt man dagegen die Füllungen des Stiefels so rasch auf einander folgen, dass in den Zwischenzeiten das Quecksilber *q* nicht so weit abfließen kann, so bleibt auch dann noch, d. h. also, wenn im Raume *E* auch Luftdruck vorhanden ist, das Spiel der Pumpen wirksam. Die Anwendung der oben bezeichneten Vorsicht vorausgesetzt, könnte also auch das Gefäß *E* ein offenes und mit atmosphärischer Luft gefüllt sein. Dies ist jedoch nicht empfehlenswerth, da es unvortheilhaft erscheint, das Quecksilber bei jedem Spiele der Pumpe mit verdichteter

Luft in Berührung zu bringen. Statt alles Quecksilber, welches zur Füllung der beiden Räume *A* und *E* erforderlich ist, in dem einen Gefäss *C* unterzubringen, kann man auch ein zweites Gefäss *K* anwenden, welches das zur Füllung des Raumes *E* bestimmte Quecksilber enthält und das ebenfalls durch einen biegsamen Schlauch mit dem unteren Theile der Pumpe verbunden ist. — Um den Quecksilberspiegel in den Gefässen *C* und *K* nicht stets mit frischer und mehr oder weniger feuchter Luft in Berührung zu bringen, sind dieselben durch luftdichte Säcke *L* verschlossen, welche sich stets mit der gleichbleibenden Luftmenge füllen und wieder entleeren, wenn das Quecksilber in den Gefässen auf- und absteigt.

Bei der Quecksilberluftpumpe von C. H. Stearn in London (*D. R. P. Nr. 31 023) ist, wie Fig. 154 zeigt, ein spiralförmig gewundenes Glasrohr *A* auf einer Spindel *b* befestigt. Das untere Ende

Fig. 154.

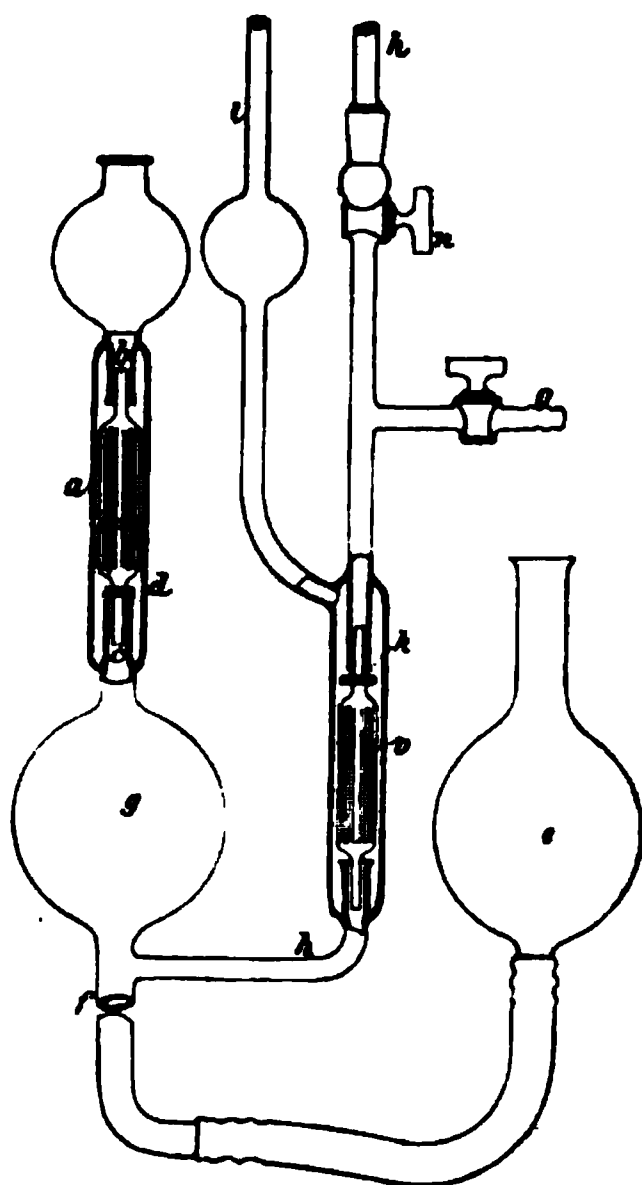


der Spirale springt über den Rand der umschliessenden Röhre *S* hervor und mündet in eine weite Kammer *R*, welche an das untere Ende der Röhre mittels des Kautschukringes *z* angeschlossen ist; das obere Ende dagegen mündet in eine Erweiterung des anderen Endes der umschliessenden Röhre *S*. Man füllt den Apparat mit Quecksilber und neigt denselben so viel, dass die obere Mündung des Spiralrohres *A* während eines Theiles ihrer Drehung von der Flüssigkeit unbedeckt ist. Diese Mündung schliesst daher bei jeder Umdrehung eine gewisse Menge Luft ein, welche, weil die Spirale wie eine Transportschnecke wirkt, abwärts geführt und in die untere Kammer abgegeben wird, aus welcher sie frei entweicht, oder mit Hülfe einer gewöhnlichen mechanischen Luftpumpe durch Rohr *Q* fortgeschafft wird. Um den Apparat neigen zu können, ist derselbe auf Zapfen *X* drehbar. Der Antrieb des Spiralrohres *A* geschieht mittels Kegelräder *E* und *J*, welche beim Neigen des Apparates mit ein-

ander in Eingriff treten. Dabei verbindet die Stange *f* die beiden Scheiben *c* und *d*. Welche Vorzüge diese eigenthümliche Drehvorrichtung haben soll, ist nicht angegeben.

A. Geissler in Berlin (*D. R. P. Nr. 32 224) versieht die Geissler'sche Quecksilberluftpumpe mit einem selbstthätig wirkenden Ventil *a* (Fig. 155). Dasselbe besteht aus einem hohlen Glaszylinder mit zwei Führungsstielen *b* und *c*, von denen der untere eine Gummidichtung trägt, welche genau und sicher auf den Ventilsitz *d* schliesst. Auf seinem Umfange ist der Glaszylinder mit Längsrinnen versehen, welche beim Ausstossen der Luft dem Quecksilber freien Durchgang gewähren. Auch empfiehlt sich, in dem Glaszylinder seitliche Löcher anzubringen, durch welche etwas Quecksilber in den inneren Hohlraum desselben dringen kann, um den Niedergang des Ventiles zu beschleunigen und den Druck desselben auf den Ventilsitz zu erhöhen. Wenn das Gefäss *e* gesenkt wird, so sinkt das Quecksilber, dessen Stand bis dahin mindestens an das Ventil *a* reichte, entsprechend tief in der Standröhre *f* herab und hinterlässt, da das Ventil von der äusseren Luft auf seinen Sitz gepresst wird und so die obere Oeffnung schliesst, in der Kugel *g* eine Luftleere; in Folge dessen wird die Luft aus dem auszupumpenden Behälter, welcher mit der Zweigröhre *h* verbunden ist, angesaugt. Wird dann das Gefäss *e* wieder gehoben, so drängt das Quecksilber, indem es in die Kugel *g* zurückkehrt und selbst durch die Ventilöffnung hinaufsteigt, jegliche unterhalb des Ventiles eingeschlossene Luft hinaus. Das Ventil *v* wird beim Hochgehen des Quecksilbers von letzterem gehoben und auf den Ventilsitz *k* gepresst, so dass es das Quecksilber verhindert, höher in der Röhre *h* aufzusteigen. Das abwechselnde Heben und Senken des Gefässes *e* wird so lange fortgesetzt, bis die Luftleere den gewünschten Grad erreicht hat. Man erkennt diesen Zeitpunkt an dem Vacuummeter *l*, welches an die Röhre *h* angeschlossen ist. Um die Luft möglichst von Feuchtigkeit zu befreien, empfiehlt sich, in die Rohrleitung, in der Nähe des leer zu pumpenden Behälters ein Gefäss *m* (Fig. 156 S. 406) mit wasserfreier Phosphorsäure o. dgl. als Trockenmittel einzuschalten. Auch wird passend ein Hahn *n* vorgesehen, durch welchen dieser Behälter völlig ausser Verbindung mit der Pumpe gesetzt werden kann. Eine etwaige Hülfsluftpumpe kann bei *o* angesetzt werden.

Fig. 155.



A. F. Sundell¹⁾ hat zwischen der Luftpumpenkugel *K* (Fig. 157) und dem Abschlussbehälter *C* der Töpler-Hagen'schen Luftpumpe einen kleinen Behälter *G* eingeschaltet, welcher einerseits durch das

Fig. 157.

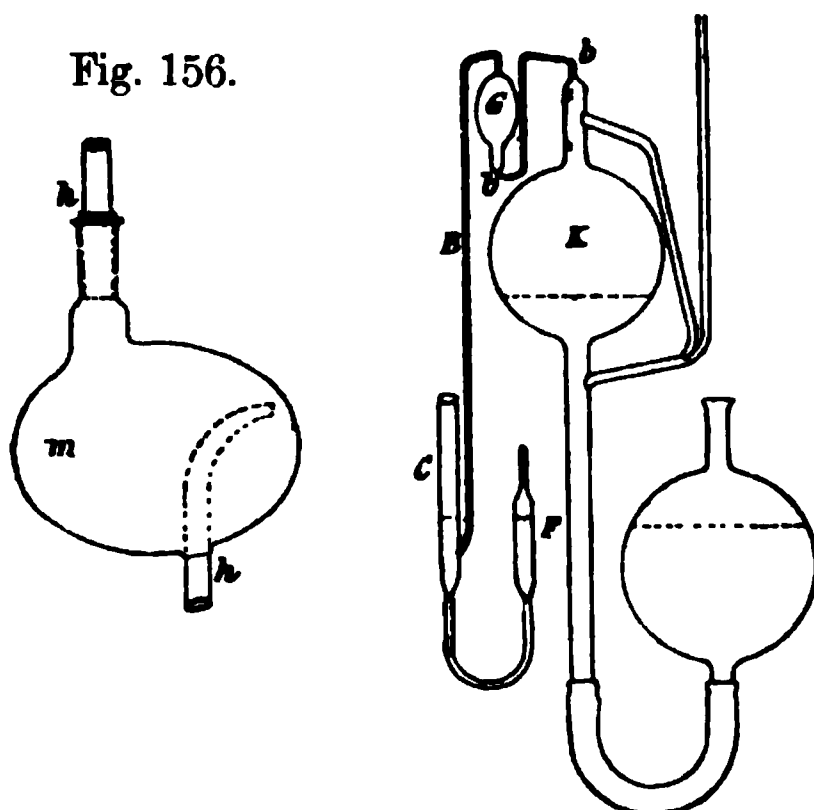


Fig. 156.

Capillarrohr *b* mit der Kugel *K*. andererseits durch das Auslassrohr *B* mit *C* in Verbindung steht. Dies hat den Vortheil, dass man bei schon grosser Luftverdünnung die letzten Luftblasen nur bis in den Behälter *G* treiben muss und nicht durch das lange Rohr *B*. Durch Behälter *F* kann man den Stand des Quecksilbers in *C* bequem regeln, dann aber auch ein anderes Gas von *C* aus in die Pumpe bringen, indem man durch Senken und Heben von *F* die Oeffnung *c* frei machen und verschliessen kann.

F. Narr²⁾ hat die Jolly'sche Quecksilberluftpumpe dahin verbessert, dass er das Glasgefäss, in welchem die Leere erzeugt wird, mit Glaswulsten versieht, um so eine leichte Verbindung mit den übrigen Pumpentheilen durch Stahlringe zu ermöglichen.

Optische Prüfung. G. Krüss³⁾ macht Bemerkungen zur quantitativen Spectralanalyse, — Ch. V. Zenger⁴⁾ kurz-Andeutungen über ein Spectroscop für Beobachtung des Bessemerprocesses.

Zur Bestimmung des Hämoglobins im Blute durch colorimetrische Vergleichung mit Rubinglas ist nach E. F. v. Marxow in Wien (*D. R. P. Nr. 33 408) die Beobachtung bei gelbem Licht, z. B. gewöhnliches Lampen- oder Gaslicht, erforderlich, um die sonst störenden violetten Strahlen unschädlich zu machen⁵⁾.

Das anapoklitische Prisma für Polarimeter von C. Reichert in Wien (D. R. P. Nr. 33 039) soll den Beobachter unabhängig vom Farbenunterscheidungsvermögen machen. Das zur Beleuchtung des Gesichtsfeldes weisse Gas- oder Erdöllicht gelangt durch die Sammellinse *a* (Fig. 158) zum Polarisator *b*, worauf es durch die beiden Quarzprismen *c*, *c*₁ (sogen. Soleildoppelprismen) tritt. Von diesen beiden mit wagerechtem Stoss an einander gefügten, gleich dicken Quarzplatten ist eine links-, die andere rechtsdrehend. Betrachtet man sie durch der

1) Beibl. d. Annal. d. Phys. 1885 S. 193.

2) Annal. d. Phys. 25 S. 542.

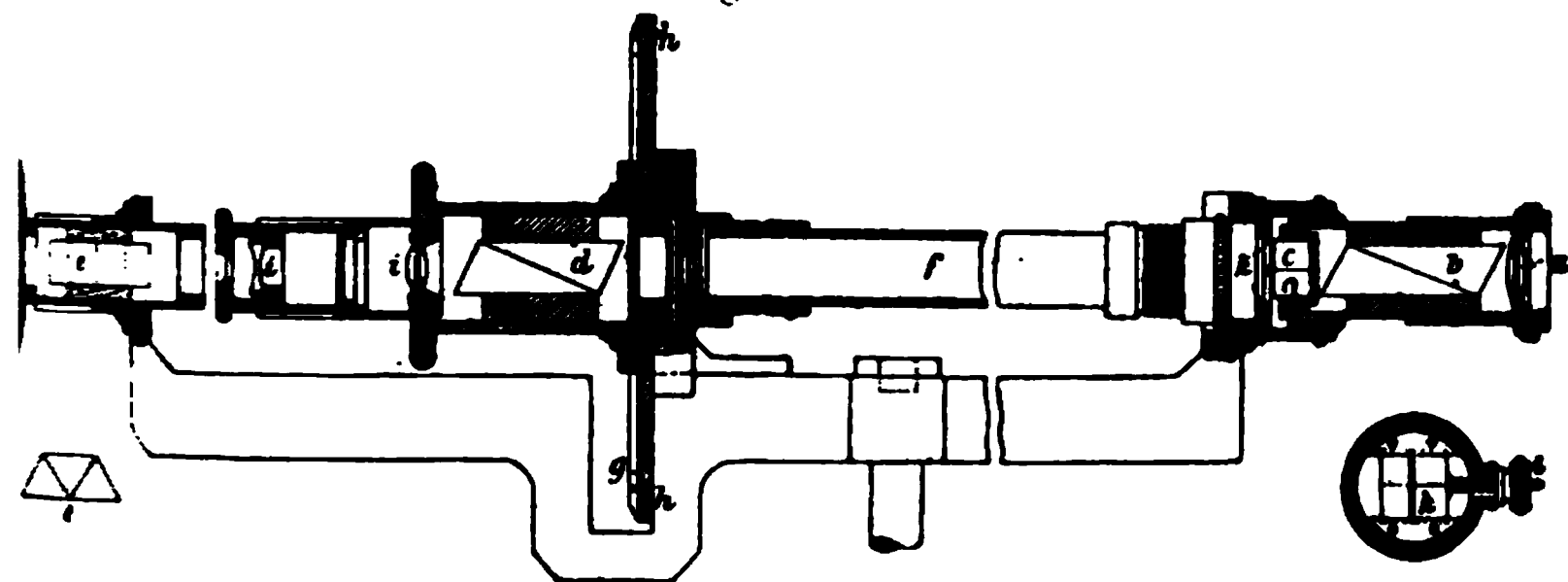
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 983.

4) Compt. rend. 101 S. 1005.

5) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 258 S. *504.

parallel zum Polarisator gestellten Analysator *d*, so geben sie bekanntlich eine Mischfarbe, welche aus sämtlichen Spectralfarben besteht, mit Ausnahme jener Farbe, welche unter einem rechten Winkel gegen die Polarisationsebene des Analysators polarisirt ist. Sieht man daher den durch den Analysator gegangenen Lichtstrahl durch das anapoklitische Prisma *e* an, so bemerkt man ein Spectrum, in welchem eben jene Farbe fehlt,

Fig. 158.



welche vom Analysator nicht durchgelassen wurde; anstatt dieser Farbe erscheint in dem Spectrum eine dunkle Linie. Um den dunklen Streifen möglichst deutlich erblicken zu können, wählt man die Plattendecke der Quarze so, dass beiläufig das mittlere Gelb verschwindet und anstatt desselben die dunkle Linie im hellsten Theile des Spectrums auftritt. Legt man nun das mit der auf ihr Drehvermögen zu prüfenden Flüssigkeit gefüllte Proberohr *f* ein, so findet eine Farbenänderung der beiden Quarzhälften statt. Die in gleichem Sinne mit der Flüssigkeit drehende Quarzhälfte bewirkt bekanntlich eine weitere Drehung der Polarisationssebene, während die der anderen Hälfte entsprechende Polarisationsebene durch die Flüssigkeit zurückgedreht wird. Blickt man daher jetzt durch das Spectralprisma *e*, so bemerkt man im Spectrum, welches eigentlich aus zwei genau über einander liegenden, den beiden Quarzen entsprechenden Spectren besteht, die obere Hälfte des dunklen Streifens seitlich verschoben gegen die untere, d. h. es fehlt oben sowohl, als unten jetzt eine andere Farbe als das der Normalstellung entsprechende Gelb. Die nun fehlenden, durch die dunklen, seitlich gegen einander verstellten Streifen ersetzten Farben sind jene, welche nach dem Einlegen der drehenden Flüssigkeit in den betreffenden neuen Mischfarben der beiden Quarzhälften fehlen, d. h. es sind jene zwei den beiden Quarzprismen entsprechenden Farben, welche nun unter 90° gegen die Polarisationssebene des Analysators polarisirt sind. Dreht man nun den Analysator um den Drehungswinkel der Flüssigkeit nach, so wird wieder der Normalzustand hergestellt, d. h. der Analysator lässt das mittlere Gelb der beiden Quarzprismen nicht durch, da es wieder wie vor dem Einlegen der drehenden Flüssigkeit unter 90° gegen die Polarisationsebene des Analysators polarisirt ist. Der Apparat ist so eingerichtet, dass vor dem Einlegen des

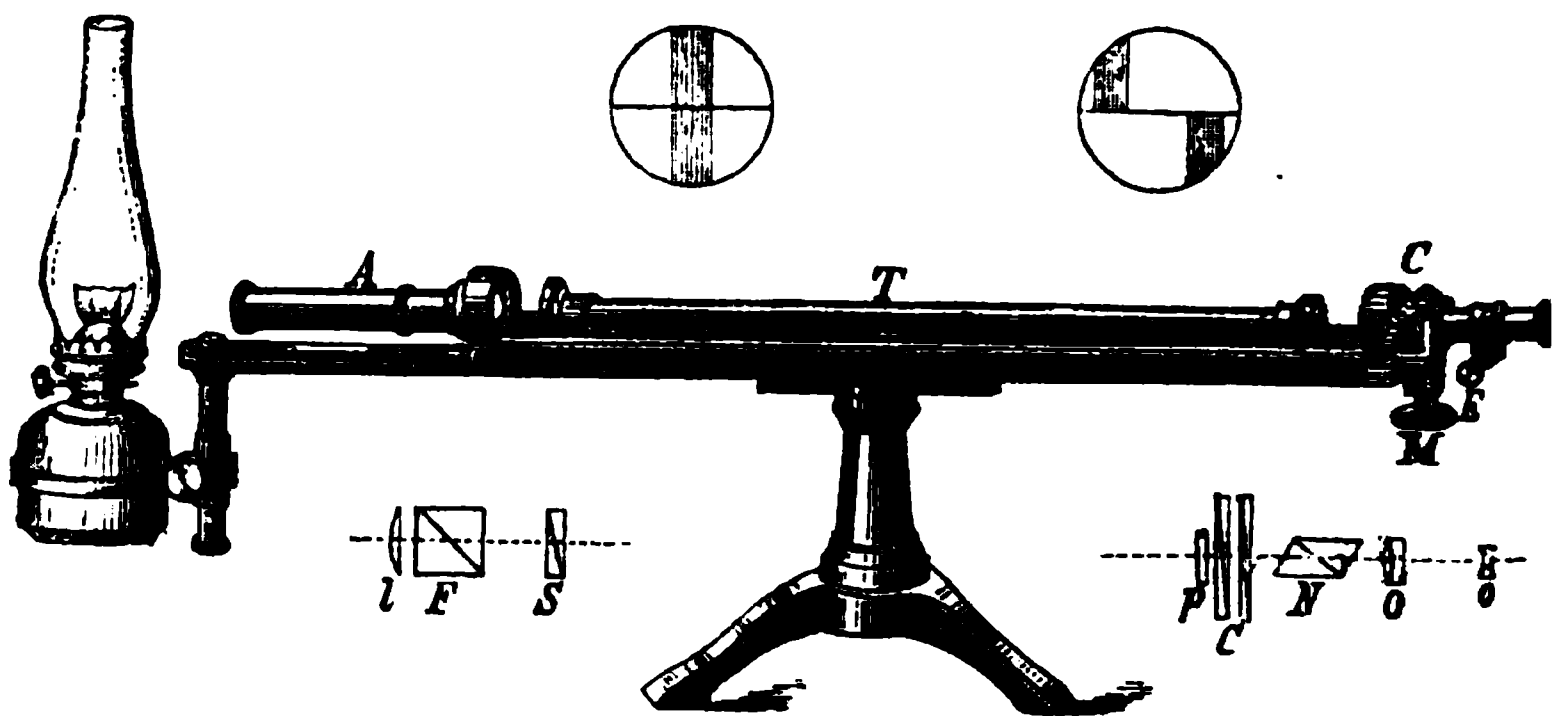
Proberohres der Alhydadenzeiger g , welcher mit dem den Analysator tragenden Rohre fest verbunden ist, beiderseits auf Null Grad oder Procent des Limbus h zeigt. Vor dem Analysator ist das aus Linsen i bestehende Fernrohr eingeschaltet. Um ferner ein scharfes Spectralbild zu erhalten, wird vor dem Quarzdoppelprisma c ein durch Schraube l stellbarer Spalt k angebracht.

Th. Duboscq¹⁾ verwendet zu seinem Fransen-Saccharimeter für weisses Licht (Erdölflachbrenner) das Sénarmont'sche Prisma mit verändertem Winkel. Das in der Linse l (Fig. 159) und dem Foucault'schen Polarisator F in der Fassung A liegende Prisma S besteht aus zwei senkrecht zur Achse geschnittenen Quarzprismen von entgegengesetzter Drehung, welche beide in einem ungekehrten Verhältnisse zwei Systeme bilden, so dass es zwischen zwei Nicols mit sich kreuzenden Hauptschnitten zwei schwarze geradlinige Fransen zeigt (Fig. 160), welche in ihrer Verlängerung scharf an einander schliessen. Wird aber das Beobachtungsrohr T mit einer rechtsdrehenden Lösung eingelegt, so verschieben sich die Fransen, wie Fig. 161 zeigt. Um sie wieder in die gerade Linie zu bringen, wird die links drehende Quarzkeilausgleichung C

Fig. 159.

Fig. 160.

Fig. 161.



eingeschaltet, welche durch Längsverschiebung die Fransen wieder in gerade Linie bringt. Die oben geschliffene, rechts drehende Quarzplatte p gleicht im Nullpunkte die Dicke der links drehenden Quarzkeile aus. Das analysirende Prisma N und das Fernrohr mit den Linsen O, o , der Knopf M zur Einstellung der Quarzkeile und der getheilten Skala, sowie die Schraube E für die Einstellung des Nullpunktes vervollständigen den Apparat. Die untere Skala des Saccharimeters entspricht Quarzdicken in 0,01 Millimeter, die obere zeigt, wie viel Gramm Zucker 100 Kubikcentim. der Lösung enthalten, bei einem Normalgewichte von 16,20 Grm. (vgl. J. 1884. 858).

1) Sucrer. indig. 1885 Nr. 12.

Maassanalyse. Während jetzt zur Herstellung von Normallösungen 1 Atom Wasserstoff als Einheit gilt, empfiehlt Cl. Winkler¹⁾ das Molekulargewicht des Wasserstoffes als Einheit zu Grunde zu legen. Die seitherige Normal-Schwefelsäure enthielt 49 Grm. Schwefelsäure, die neue $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure würde 9,8 Grm. Schwefelsäure im Liter enthalten. Bei der Titrirung einer Soda würden, wenn die verbrauchten Kubikcentimeter Normalsäure unmittelbar Procent ausdrücken sollen, im ersten Falle 5,3 Grm. ($\frac{1}{10}$ Aequivalent), im anderen 1,06 Grm. ($\frac{1}{100}$ Molekül) abzuwägen sein.

Nach R. Ulbricht²⁾ eignet sich das Kaliumtetraoxalat, $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sehr gut zur Herstellung von Normallösungen für die Titerstellung der Permanganatlösung und sonstige maassanalytische Zwecke. Man erhält es, wenn man die gesättigte Lösung eines Kaliumoxalates mit der berechneten Menge einer gesättigten Oxalsäurelösung versetzt, wobei man vorsichtiger Weise von letzterer einen kleinen Ueberschuss nimmt. Das Salz fällt beim Erkalten heraus. Schliesslich krystallisirt man es mehrmals um, durch Auflösen in heissem Wasser und nachheriges rasches Abkühlen. Gut ist es, die Abkühlung unter fortwährendem Schütteln oder Rühren vorzunehmen, um möglichst kleine Krystalle, welche keine Mutterlauge einschliessen, zu erhalten. Die Trocknung des Salzes muss durch Absaugen und einfaches Liegen an der Luft erfolgen.

Nach B. Fischer³⁾ ist der bei der Verwendung von Methylorange als Indicator in der Alkalimetrie auftretende Farbenübergang aus Orange in Nelkenroth weniger scharf als die gleiche Umwandlung des Citronengelb von Dimethylamidoazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Zur Darstellung desselben löst man 9,3 Th. (1 Mol.) Anilin in 30 Th. (2 Mol.) 25procentige Salzsäure und trägt in die mit Wasser verdünnte und gut abgekühlte Flüssigkeit unter Umrühren eine Lösung von 7 Grm. (1 Mol.) Natriumnitrit in Wasser ein. Die so erhaltene Flüssigkeit giesst man nach kurzer Zeit in eine Lösung von 12 Grm. (1 Mol.) Dimethylanilin in 15 Grm. Salzsäure ein, lässt ein wenig stehen und fügt alsdann so viel Natriumacetat (etwa 30 Grm.) hinzu, dass die Flüssigkeit deutlich nach Essigsäure riecht. Die sich abscheidenden Krystalle erhält man durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande; ihr Schmelzpunkt liegt bei 115° . Zur Anwendung löst man den Farbstoff in 200 Th. Spiritus. Gegen Kohlensäure ist auch dieses Reagens unempfindlich.

M. C. Traub⁴⁾ empfiehlt die Verwendung von Lakmoid als Indicator (vgl. J. 1884. 556). — R. T. Thomson⁵⁾ bestätigt, dass

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2527.

2) Pharm. Centralh. 1885 S. 198.

3) Archiv der Pharm. 223 S. 434.

4) Archiv der Pharm. 223 S. 27; vgl. Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 15 S. 136.

5) Chemic. News 52 S. 18.

Lakmoid empfindlicher ist als Lakmus. Zur maassanalytischen Bestimmung organischer Säuren ist dasselbe nicht geeignet.

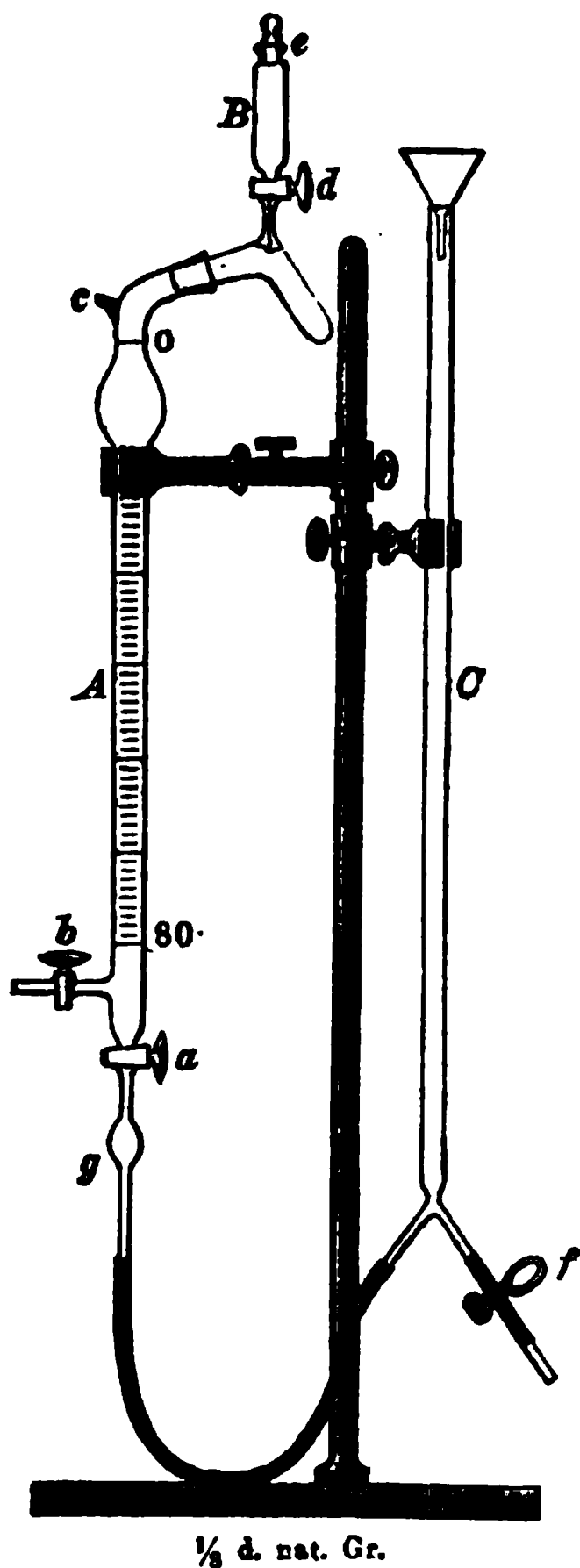
Da die Farbstoffe Helianthin, Tropäolin 00 und Orange 3 von Poirrier von Borsäure nicht verändert werden, so empfiehlt A. Joly die Verwendung von Boraxlösung zum Titiren von Säuren.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Carbonate und Bicarbonate empfehlen R. Engé und J. Ville²⁾ die Verwendung des Blau C. L. B. von Poirrier als Indicator, da dieses durch Carbonate nicht verändert wird.

Draper³⁾ empfiehlt als Indicator bei der Alkalimetrie die Carbaminsäure. — Dechant das Gallein, Pyrogallol-Phtalein.

Gasanalyse. Bei dem Reversionsnitrometer von O. Lubarsch ist die Gasbürette A (Fig. 162) an ihrem oberen offenen Ende schräg zur Seite gebogen und nicht weit unterhalb der Biegung zu einer etwa 25 Kubikcentia fassenden Kugel erweitert. Dicht oberhalb der letzteren liegt der Nullpunkt der Theilung; diese selbst beginnt erst unterhalb der Kugel, dem Inhalte der letzteren gemäss, mit 30 und erstreckt sich — in $\frac{1}{5}$ Kubikcentim. — bis zu 80 Kubikcentim. hinab. Noch 5 Centimeter weiter nach unten schliesst die verengerte Bürette mit dem Gashahn a während ein zwischen diesem Hahn und dem Endpunkt der Theilung mündendes seitliches kurzes Ansatzrohr durch den Hahn b geschlossen werden kann. Unterhalb des Hahnes a verengert sich die Bürette zu dem mit einer kleinen kugelförmigen Erweiterung versehenen Rohr g, über dessen unteres Ende beim Gebrauche des Apparates der die Bürette mit dem Füllrohr verbindende starke

Fig. 162.



1) Compt. rend. 100 S. 103.

2) Bullet. de la Soc. chim. 44 S. 17.

3) Chemic. News 51 S. 206.

4) Pharm. Journ. Trans. 1885 S. 849.

5) Wissenschaftl. Beil. zum Programm des Friedrichs-Realgymnasiums zu Berlin Ostern 1885.

Gummischlauch geschoben und gut befestigt wird. In die obere seitlich sich öffnende Mündung der Bürette ist der Behälter *B* eingeschliffen. Derselbe besteht aus einem kurzen, am einen Ende geschlossenen, in der Hälfte seiner Länge unter ungefähr 120° gebogenen Rohr, an welches an der Aussenseite der Biegungsstelle der etwa 6 Kubikcentim. fassende Scheidetrichter angeblasen ist. Er kann durch den Hahn *d* abgeschlossen werden und trägt in seiner oberen Mündung den eingeschliffenen Stöpsel *e*. Der Inhalt des Behälters, wenn er in die Bürette eingefügt ist, beträgt bis zum Nullpunkt gemessen, 25,7 Kubikcentim.; das Volumen des engen Trichterröhrchens von seiner unteren Spitze bis zum Hahn *d* fasst 0,2 Kubikcentim. — Das Füllrohr *C* theilt sich an seinem unteren verengerten Ende in zwei Schenkel, deren einer durch den Quetschhahn *f* verschlossen ist, während der andere mit dem Verbindungsschlauch verbunden ist. Sowohl die Bürette als auch das Füllrohr lassen sich in ihren Klemmen mit Leichtigkeit auf und ab bewegen. Wirklich eingeklemmt ist im Allgemeinen nur das Füllrohr; die Bürette ruht für gewöhnlich nur mit ihrer oberen Kugel in der zum Durchlassen des Bürettenrohres halb geöffneten Klemme. 1 Kubikcentim. Schwefelsäure verschluckt 0,77 Kubikcentim. Kohlensäure. Trotzdem zeigt sich eine solche Absorption gar nicht bei der *Crum*'schen Reaction, wenn diese in einer Atmosphäre von Kohlensäure vor sich geht. — Zur Ausführung derselben wurden zunächst sämtliche Schliffe schwach gefettet, der ganze Apparat sorgfältig ausgetrocknet und der Behälter *b* ohne seinen Stöpsel in die Bürette eingesetzt mittels des starken Gummiringes, welcher einerseits um den Haft *c*, andererseits in den einspringenden Winkel bei *d* greift, wird er in reiner Lage vollkommen gesichert und kann selbst durch einen ziemlich hohen Druck innerhalb der Bürette nicht herausgeworfen werden. Bürette und Füllrohr werden durch einen starken, ganz reinen und trockenen, an den Enden gut befestigten Gummischlauch verbunden, die Hähne *a* und *b* geschlossen und *d* geöffnet. Dann giesst man das Füllrohr etwa halb voll Quecksilber, lässt dasselbe durch allmähliches Oeffnen des Hahnes *a* ganz langsam bis dicht unter die Mündung des Seitenrohres *b* steigen und stellt das Füllrohr so ein, dass der Quecksilberbestand in beiden Röhren sich in dieser Höhe befindet. Durch Zusammendrücken des Schlauches und wiederholtes Heben und Senken des Bürettenrohres wird jede Spur etwa in dem Schlauche oder im Rohre *g* zurückgebliebener Luft entfernt und der Hahn *a* geschlossen. Nun verbindet man das Seitenrohr mit dem Kohlensäuregenerator und öffnet *b*. Das Gas wird in einem gewöhnlichen *Kipp*'schen Apparat aus ausgekochtem Marmor und reiner Salzsäure dargestellt und zur Trocknung durch zwei Waschflaschen mit Schwefelsäure und zwei Chlorcalciumröhren geleitet. Es ist in diesem Zustande für den Gebrauch vollkommen geeignet; ein geringer Gehalt von Luft (bis zu 2 Proc.), welcher sich schwerlich ganz umgehen lässt, schadet für den vorliegenden Zweck so gut wie gar nichts. Nach kurzer Zeit ist der Apparat ganz mit Kohlensäure gefüllt. Während derselben Zeit wird die feingepulverte Substanz in einem

Gläschen abgewogen; bei der angegebenen Fassung des Nitrometers dürfen nicht mehr als z. B. 0,35 Grm. Schiessbaumwolle angewendet werden. Nun wird *B* entfernt und die Substanz aus dem Gläschen, welches, um ein Verstäuben zu verhüten, so weit als möglich in *A* hinein reichen muss, in letzteren eingeschüttet. Der Behälter *B* wird sofort wieder eingesetzt und gesichert und mit dem Einleiten von Kohlensäure etwa so lange fortgefahren, bis man das Gewicht des leeren Wägläschens festgestellt hat. Kann man nun annehmen, dass der ganze Apparat mit trockener Kohlensäure gefüllt ist, so wird der Hahn *b* geschlossen, *a* geöffnet und durch das Füllrohr Quecksilber eingegossen, bis dasselbe den Nullpunkt über der Bürettenkugel erreicht hat. Dann werden die Hähne *a* und *d* geschlossen und Temperatur und Barometerstand bemerkt. Jetzt giesst man in den kleinen Trichter *de* reine concentrirte Schwefelsäure, öffnet den Hahn *a* und senkt das Füllrohr, bis dasselbe in demselben 5 bis 6 Centimeter tiefer steht, als in der Bürette; auch kann man statt dessen eine entsprechende Menge Quecksilber durch den Quetschhahn *f* ablassen. Oeffnet man nun vorsichtig den Trichtershahn *d*, so strömt die Schwefelsäure auf die Substanz; kurz bevor die Säure aus dem Trichter herausgelaufen ist, schliesst man *d* und dreht den Stöpsel bei *e* fest ein. Nach wenigen Minuten ist die fein zertheilte Substanz ganz mit der Säure durchtränkt, während sich schon Dampf von Salpetersäure entwickeln. Dann wird *B* vorsichtig in seinem Schloß um 180° gedreht; der zu diesem Zweck abgenommene Gummiring wird nach der Umdrehung sofort wieder angelegt. Die Schwefelsäure und die Substanz befinden sich nun in Berührung mit dem Quecksilber und die Reaction beginnt. Um sie zu beschleunigen, nimmt man etwa alle 5 Minuten die Bürette aus der Klemme, lässt durch mässiges Neigen einen Theil der Flüssigkeit bis in *B* laufen und schüttelt das Ganze tüchtig durch. Das in Folge der Gasentwicklung im dem Füllrohr steigende Quecksilber wird nach jedem Schütteln, nachdem die Bürette wieder senkrecht eingehängt ist, durch den Quetschhahn *a* gelassen, so dass in dem Apparate immer nur ein Minimum von Ueberschussdruck vorhanden ist. Gegen das Ende der Operation, welche bei richtiger Leitung selten länger als eine halbe Stunde dauert, ist das Quecksilber zum grössten Theil durch das entwickelte Stickoxydgas aus dem Bürettenrohr verdrängt; dann muss man vor jedem Schütteln den Hahn *a* schliessen, damit nicht Schwefelsäure oder Gasblasen in den Schlauch gelangen können. Dafür kann man dann, unter völligem Neigen des Rohres, das Schütteln um so energischer vornehmen. Dabei ergreift die rechte Hand den oberen Theil des Bürettenrohres derart, dass der Daumen an dem Haft *c*, die übrigen Finger in dem einspringenden Winkel des Behälters bei *d* liegen. Die linke Hand hält beim Schütteln den geschlossenen Hahn *a* in seiner Lage fest. Nach dem Schütteln wird die Bürette jedesmal wieder in senkrechter Lage in den Halter gehängt, der Hahn *a* aber immer erst dann geöffnet, wenn sich das Quecksilber mit der Säure vollkommen von einander getrennt haben. Zuletzt stellt man

das Füllrohr so ein, dass der Stand beider Quecksilbersäulen genau in gleicher Höhe liegt; es geschieht dies, nachdem durch Drehen der Klemmen beider Rohre diese dicht nebeneinander gestellt worden sind. Man bemerkt das gefundene Volum Stickoxyd, schliesst den Hahn *a* und schüttelt nochmals durch. Nach dem Absetzen wird *a* wieder geöffnet und der Quecksilberstand gleichgestellt; das Volum darf sich jetzt nicht mehr vermehrt haben, wenn die Reaction in Wahrheit beendet sein soll. Im entgegengesetzten Falle muss nach einigen Minuten noch einmal geschüttelt und beobachtet werden. Erst zwei aufeinanderfolgende nicht mehr abweichende Beobachtungen sind als Endresultat anzusehen. Zuletzt überlässt man den Apparat etwa 15 Minuten ruhig sich selbst und bemerkt nun, unter Berücksichtigung des Meniskus der Schwefelsäure, das Volum des Gases, sowie Temperatur und Barometerstand. — Da die Kohlensäure während der Reaction aus dem Trichterröhrchen durch die Schwefelsäure (später durch das Quecksilber) verdrängt wird, so muss von dem gefundenen Volumen sofort als Abzug der Inhalt dieses Röhrchens (z. B. 0,2 Kubikcentim.) subtrahirt werden. — Um den für die Berechnung brauchbaren Barometerstand zu erhalten, muss von dem zuletzt bemerkten Druck der Gegendruck der Schwefelsäuresäule, welche auf dem Quecksilber schwimmt, abgezogen werden; zu diesem Zwecke wird die Länge der Säule in Millimetern gemessen und der siebente Theil derselben von dem zuletzt bemerkten Druck in Abzug gebracht. Da das so erhaltene Resultat unter allen Umständen kleiner ist als der vor Anfang der Reaction gemessene Druck, so nimmt die in dem Apparate befindliche Kohlensäure bei Beendigung der Operation einen grösseren Raum ein, als zu Anfang derselben. Demnach muss das gefundene Volum Stickoxyd einer zweifachen Correctur unterzogen werden: für die Druckänderung und für die Differenz der zuerst und zuletzt bemerkten Temperatur. Da etwa 26 Kubikcentim. Kohlensäure vorhanden sind, so muss für jeden Millimeter Unterschied zwischen dem zuerst bemerkten und dem berechneten Barometerstand der 760. Theil von 26 Kubikcentim., d. h. für je 3 Millimeter rund 0,1 Kubikcentim. von dem gefundenen Volum abgezogen werden. Da ferner 26 Kubikcentim. Kohlensäure sich bei einer Temperaturveränderung von 1° um den 273. Theil, d. h. rund um 0,1 Kubikcentim. ändern, so muss für jeden Grad Differenz der zuerst und zuletzt notirten Temperatur 0,1 Kubikcentim. berechnet werden; subtrahirt, wenn die letzte Temperatur die höhere ist, addirt im entgegengesetzten Falle. — Um letztere Correcturen zu umgehen, änderte *Lubarsch* das Beobachtungsverfahren. Er bemerkte nämlich das Volumen nicht bei gleich hohem Quecksilberstand; vielmehr wurde nach Beendigung der Reaction das Füllrohr erst so weit gehoben, dass sein Stand gerade um den siebenten Theil der Länge der Schwefelsäuresäule höher stand, als der Stand im Bürettenrohre. Um die Differenz festzustellen, braucht man nicht erst ein Millimetermaass anzuwenden, sondern man kann die Länge der Säule und den siebenten Theil derselben direkt an der Theilung der Bürette messen; die genauere Einstellung des Füll-

rohres erfolgt mit Hülfe eines horizontal angelegten Lineals. Bei diesem Quecksilberstande wird dann das Volumen notirt. Infolge dieser einfachen Aenderung wird der Gegendruck der Schwefelsäure ganz aufgehoben.

Bis jetzt wurde das Nitrometer hauptsächlich nur zur Bestimmung von Stickstoffsäuren oder Salzen derselben verwendet. Wie aber A. H. Allen ¹⁾ zeigt, kann das Nitrometer, wenn man an Stelle des Quecksilbers eine Salzlösung als Sperrflüssigkeit anwendet, für viele Bestimmungen anderer Art mit Vorthail benutzt werden. Schon viele Chemiker haben sich bemüht, eine schnelle technische Probe für Aethylnitrit zu finden. D. B. Dott schlug vor, letzteres mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure zu behandeln und das ausgeschiedene Jod zurückzutitriren: $C_2H_5.NO_2 + KJ + H_2SO_4 = KHSO_4 + C_2H_5.OH + J + NO$. Allen findet es vortheilhafter, die Reaction im Nitrometer vorzunehmen und das entwickelte Stickoxyd zu messen. 5 Kubikcentim. der Probe werden durch den Dreiwegehahn in das mit Salzlösung gefüllte Nitrometer eingelassen und dann getrennt, 5 Kubikcentim. concentrirte Jodkaliumlösung und 5 Kubikcentim. verdünnte Schwefelsäure zugefügt. Die Reaction kann durch Schütteln in wenigen Minuten vollendet werden. Der Apparat eignet sich auch zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten an Stelle des Scheibler'schen Apparates. Auch die Analyse von Wasserstoffsuperoxyd kann mit Vorthail im Nitrometer ausgeführt werden. Man bringt die Superoxydlösung in Nitrometer mit Kaliumbichromat zusammen, wobei Zersetzung zu Wasser und Sauerstoffgas eintritt. — Allen hat zur schnellen Analyse von Hochofengasen einen einfachen Apparat zusammengestellt, bei welchem die in einem Wassergefäße befindliche Messröhre in eine Capillare mit Hahn endet, worin zwei Platindrähte eingeschmolzen sind. Die Messröhre steht in Verbindung mit einer senkrechten Röhre und ist unten durch einen Röhrenansatz und Schlauch mit der Standflasche verbunden. Die Capillare ist mit dem Dreiwegehahn des Nitrometers in Verbindung. Das Nitrometer kann, weil es mit einem Dreiwegehahn versehen ist, auch zur Entwicklung von reinen Gasen, wie Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, verwendet werden. Die unten abgeschnittene Nitrometerröhre wird mit Schwefelsäure, Marmor u. dgl. gefüllt. Die Säure lässt man aus dem damit verbundenen Gefäße zufließen. Das entweichende Gas entnimmt man mittels des Dreiwegehahnes (vgl. J. 1882. 411).

Die Angabe von A. Allen, dass bei Verwendung des Nitrometers starke Schwefelsäure ein erhebliches Lösungsvermögen für Stickoxyd besitze, dass man daher die Säure nachträglich verdünnen solle, ist nach G. Lunge ²⁾ unrichtig. Nach seinen Versuchen ist das Nitrometer der mannigfachsten Anwendung fähig. Um das Nitrometer

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. *178.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1391, 1872 u. 2031; Chem. Industrie 1885 S. 161.

zu einem Reductionsapparate von Gasmengen für Temperatur und Druck zu machen, füllt man das mit oberer Erweiterungskugel versehene, für Salpeter bestimmte Nitrometer durch Senken des Standrohres bei offenem Hahn mit atmosphärischer Luft bis zu der Grenze, dass nach Umrechnung für den dann herrschenden Barometer- und Thermometerstand auf 0° und 760 Millim. das Volumen genau 50 bezieh. 100 Kubikcentim. sein müsste, worauf man den Hahn schliesst. Da man für die meisten Fälle Gase im feuchten Zustande zu messen hat, so ist es am besten, gleich etwas Wasser mit einzuführen; man hat dann ein für allemal diese Berichtigung mit angebracht. Da indessen auch der umgekehrte Fall vorkommt, wie z. B. gerade bei der ursprünglichen Anwendung des Nitrometers, wo man über concentrirter Schwefelsäure abliest, so wird man, wenn man nicht besondere Reductionsapparate für feuchte und trockene Luft einführen will, sich leicht in der Weise helfen können, dass man im Reductionsinstrumente feuchte Luft anwendet, aber den äusseren Quecksilberstand um so viel höher stellt, als dem Feuchtigkeitszustande der Luft für die betreffende Temperatur entspricht, also für 15° 12,7 Millim. u. s. w. Lunge schichtet auf das äussere Quecksilber eben so viel Wasser, als im Inneren befindlich ist, stellt auf die Quecksilberkuppen ein, liest aber am Wassermeniskus ab. — Zur Untersuchung von Natriumnitrit ist der Apparat nicht geeignet, da dasselbe oft Nitrat enthält. — Die von Davis vorgeschlagene Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd mit Kaliumdichromat ist ungenau. Allen misst dagegen den mit saurer Chamäleonlösung entwickelten Sauerstoff: $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$. Nach Lunge ist es bequemer, wenn man die Zersetzung in einem mit dem Dreiwegehahn verbundenen Kölbchen *a* (Fig. 163) vornimmt und den entwickelten Sauerstoff misst. Lunge beschreibt ferner die mit diesem Apparate auszuführende Bestimmung von Harnstoff bezieh. Ammoniaksalz, sowie der Kohlensäure in den Carbonaten. Man hebt das Standrohr des Nitrometers bis das Quecksilber im Messrohre *m* bis dicht unter den Hahn oder bis 1 Kubikcentim. steigt, klemmt das Standrohr fest und dreht den Hahn um 45°, so dass Schlauch *s* und Trichter *t* verbunden sind. Man beschickt nun das Kölbchen mit einer genügenden Menge von Bromnatronlauge, das Röhrchen mit einer passenden Menge Ammoniaksalz n. dgl., stellt das Röhrchen hinein und steckt das Kölbchen auf den Kautschukpfropfen, welcher mit den Verbindungsrohren schon am Nitrometer hängt. Nun dreht man den Hahn um 180° und zwar so, dass die Drehung des Schlüssels innerhalb des Schlauches stattfindet, das Kölbchen

Fig. 163.

α also in derselben Stellung bleibt. Jetzt rückt man das Standrohr bis ungefähr an die Stelle, welche es später einnehmen wird, dreht das Kölbchen so, dass der Inhalt des Röhrchens ausfließt, und schüttelt, wobei man stets mit der anderen Hand den Hahn festhält, damit derselbe nicht seine Stellung ändert. Wenn nach wiederholtem Schütteln der Stand des Quecksilbers im Messrohre sich nicht mehr ändert, so hält man inne und lässt abkühlen, was man natürlich durch Einstellen des Kölbchens in ein Glas mit Wasser von der Zimmertemperatur beschleunigen kann. Man stellt dann den Stand des Quecksilbers in beiden Röhrchen gleich. wartet noch etwas ab, ob nicht durch weiteres Erkalten das Gasvolumen noch kleiner wird, und liest endlich ab. Es ist zu bemerken, dass nur etwa 91 Proc. des Harnstoffes zersetzt werden, so dass 1 Kubikcentim. Stickstoff bei 0° und 760 Millim. 2,95 Milligrm. Harnstoff entspricht. Ob sich in dieser Weise auch Diazverbindungen bestimmen lassen, müssen weitere Versuche lehren. — In gleicher Weise verfährt man zur Bestimmung der Kohlensäure, wobei man jedoch die Löslichkeit der Kohlensäure in der Flüssigkeit berücksichtigen muss. Lunge zeigt, welche grobe Fehler durch ungenügende oder keine Beachtung dieses Umstandes bei Verwendung der Apparate von Scheibler, Bauer u. A. gemacht werden. Soll bei Verwendung des oben beschriebenen Reductionsapparates 1 Kubikcentim. des entwickelten Gases = 1 Gew.-Proc. CO_2 sein, so würde man bei 0° 760 Millim. Druck 0,1971 Grm. Substanz abwägen müssen. Bei anderen Temperatur- und Druckbedingungen, z. B. wenn der Reductionsapparat auf 112.0 steht, wird man nur $0,1971 : 1,120 = 0,1760$ Grm. Substanz abwägen, damit je 1 Kubikcentim. des abgelesenen Gasvolumens, mit Hinzurechnung des Absorptionscoefficienten, gleich ohne weitere Berichtigung je 1 Gew.-Proc. CO_2 bedeute. Soll aber das Gasvolumen den kohlensauren Kalk in geraden Zahlen anzeigen, also z. B. jedes Kubikcentimeter = 0,5 Proc. CaCO_3 sein, so wäre das Einheitsgewicht für 0° und 760 Millim. = 0,224 Grm. Substanz zu nehmen. Dieses Verfahren eignet sich zur Analyse von Soda und Potasche (wenn diese nicht Aetznatron enthalten, oder aber durch Abdampfen und Glühen mit Ammoniumcarbonat davon befreit worden sind), von Natriumbicarbonat im festen Zustand oder in Lösungen (für welche Zwecke diese Bestimmung, in Verbindung mit einer Titrirung mit Methylorange, besonders zu empfehlen ist) von kohlensaurem Natron in Aetzlauge, z. B. Seifensiederlaugen, von Kalkstein, Mergel (für Cementfabrikation), Aetzkalk (auf ungebrannten Kalkstein), von Säuren aller Art, von Braunstein und regenerirtem Mangandioxyd mittels Oxalsäure, von Oxalsäure und deren Salzen mittels Braunstein, von Chlorzink, Manganchlorür, Kupfersulfat und vielen anderen Metallsalzen auf überschüssige Säure (nicht anwendbar auf Thonerde- und Eisenoxydsalze) sowie zur Titerstellung der Chamäleonlösungen mit Wasserstoffsuperoxyd ohne Waage und Gewicht. In entsprechender Weise kann auch Braunstein untersucht werden: $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{MnO} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. — Lunge hat

ferner gefunden, dass Wasserstoffsuperoxyd sich gegen eine Lösung von Chlorkalk genau wie gegen das Chamäleon verhält, d. h. beide Substanzen geben ihren activen Sauerstoff zu gleichen Theilen her, um freien inactiven Sauerstoff zu liefern, und gibt daher die Hälfte des entwickelten Gases stets das Maass des activen Sauerstoffes, welchen der nicht im Ueberschusse vorhandene Bestandtheil zu liefern im Stande ist. Man kann mithin mittels überschüssigen Wasserstoffsuperoxydes den Gehalt des Chlorkalkes, mittels überschüssigen Chlorkalkes denjenigen des Wasserstoffsuperoxydes sofort bestimmen. Die Reaction geht beim Zusammentreffen der Substanzen augenblicklich und völlig glatt vor sich; die Ergebnisse stimmen vollkommen genügend mit den Gehaltsbestimmungen beider Stoffe auf anderem Wege. Nur darf das Wasserstoffsuperoxyd, wie natürlich, keine irgend grössere Menge freie Säure enthalten, damit nicht Chlor frei wird.

Um andererseits die Menge des Indigotins im Indigo durch Reduction zu Indigoweiss und Messen des zur Oxydation erforderlichen Sauerstoffes zu bestimmen, kann man den fein geriebenen Indigo mit Kalk und Zinkstaub, oder mittels der Fritsche'schen Küpe in einem geschlossenen, bis zur Marke aufgefüllten Literkolben reduciren, absetzen lassen, einige Kubikcentimeter mittels einer Pipette herausnehmen und in den Becher des Nitrometers bringen, welches inzwischen bis zur Grenze seiner Theilung mit Luft gefüllt war. Natürlich muss man die Menge des Indigos dem Inhalte des Nitrometers entsprechend wählen. 1 Kubikcentim. Sauerstoff von 0° und 760 Millim. wiegt 0,001433 Grm. und kann Indigoweiss entsprechend 0,02347 Grm. Indigotin ($C_{16}H_{10}O_2N_2$) oxydiren. Wenn man also z. B. 46,94 Grm. Indigo in einer Küpe von 1 Liter auflöst und davon 5 Kubikcentim. = 0,2347 Grm. zu jeder Prüfung verwendet, so wird jeder 0,1 Kubikcentim. verschwundener Sauerstoff immer 1 Proc. Indigotin in der Probe anzeigen. Dies kann man in einem gewöhnlichen Nitrometer mit Theilung bis 50 Kubikcentim. bei der Benutzung von atmosphärischer Luft vornehmen. Man könnte genauer arbeiten, indem man das Nitrometer durch den Dreiwegehahn mit Sauerstoff füllt und die 5fache Menge Indigo verwendet, wo natürlich je 0,5 Kubikcentim. Sauerstoff = 1 Proc. Indigotin ist. Die Lösung des Indigos muss natürlich während des Einlaufens vor Berührung mit der äusseren Luft möglichst geschützt sein; dies kann man im Nitrometer leicht erreichen, indem man den Becher des Instrumentes mit Kohlensäure füllt; man lässt die Pipette in der Kohlensäureatmosphäre ablaufen und saugt die Indigolösung sofort in das Messrohr, ehe die Kohlensäure aus dem oberen Theile des Bechers herausdiffundirt ist, was bekanntlich sehr langsam geschieht (s. Farbstoff). — Lunge bestätigt schliesslich, dass man das Nitrometer — richtiger wohl Gasbürette — auch zur technischen Gasanalyse verwenden könne, für welche es geeigneter ist als die bekannten Apparate von Bunte und Hempel (S. 423).

Clem. Winkler¹⁾ verwendet zur Reduction der Gase auf den Normalzustand zwei durch einen Schlauch verbundene Röhren. Die Messröhre *A* (Fig. 164) fasst vom Hahne bis zur Nullmarke

Fig. 164.

100 Kubikcentim.; die Theilung erstreckt sich, von der Nullmarke ab gerechnet, nach oben hin auf 5 Kubikcentim., nach unten auf 25 Kubikcentim. Röhreninhalt derart also, dass sich 95 bis 125 Kubikcentim., und zwar auf 0,1 genau, ablesen lassen. Diesen beiden Grenzvolumen würden 100 Kubikcentim. im Normalzustande gedachter Luft, im Feuchtigkeitsgesättigt bei 800 Millim. Barometerstand und 0° Temperatur beziehungsweise 700 Millim. und 30°, annähernd entsprechen, so dass also die Theilung in jede unter mittleren Verhältnissen denkbare Volumenänderung ausreichen würde. Die Röhre *A* wird in senkrechter Stellung von dem feststehenden unteren Arme des Gestelles getragen, dass die Theilung vollkommen sichtbar bleibt. Die Standröhre *B* ist ein gewöhnliches, oben offenes und nur mit Staubkappe bedecktes Rohr. Dasselbe ist in den oberen Arm des eisernen Gestelles eingespannt und lässt sich, da dieser Arm mit Getriebe versehen ist, durch die daran befindliche Schraube beliebig auf und nieder bewegen. Um den Apparat für den dauernden Gebrauch ein- für allemal herzurichten, kann

man, am besten unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit, die Messröhre *A* mit einem Luftvolumen zu füllen, welches im Normalzustande genau 100 Kubikcentim. betragen würde.

E. Nienstädt in Berlin und M. Ballo in Budapest (*D. R. P. Nr. 32 426) bestimmen den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft mit einer Lösung von Kali oder Natron, welche Chlorbaryum und Phenolphthalein als Indicator enthält. Die Flasche *f* (Fig. 165 S. 419) hat einen Inhalt von 100 bis 500 Kubikcentim., die Bürette *b* fasst 10 bis 50 Kubikcentim. In dem Wulste *u* der Flasche *f* sind zur Anbringung des Bajonnetverschlusses 2 Ausschnitte vorgesehen. Ueber das Rohrstück *a* wird die Kapsel *g* gestülpt, welche eine zur Führung des Rohrstempels dienende geschlitzte Hülse *h* trägt. Bei der Untersuchung entfernt man die Kautschukcappe *o* des Trichters *t* und füllt durch das Rohr *r* ein

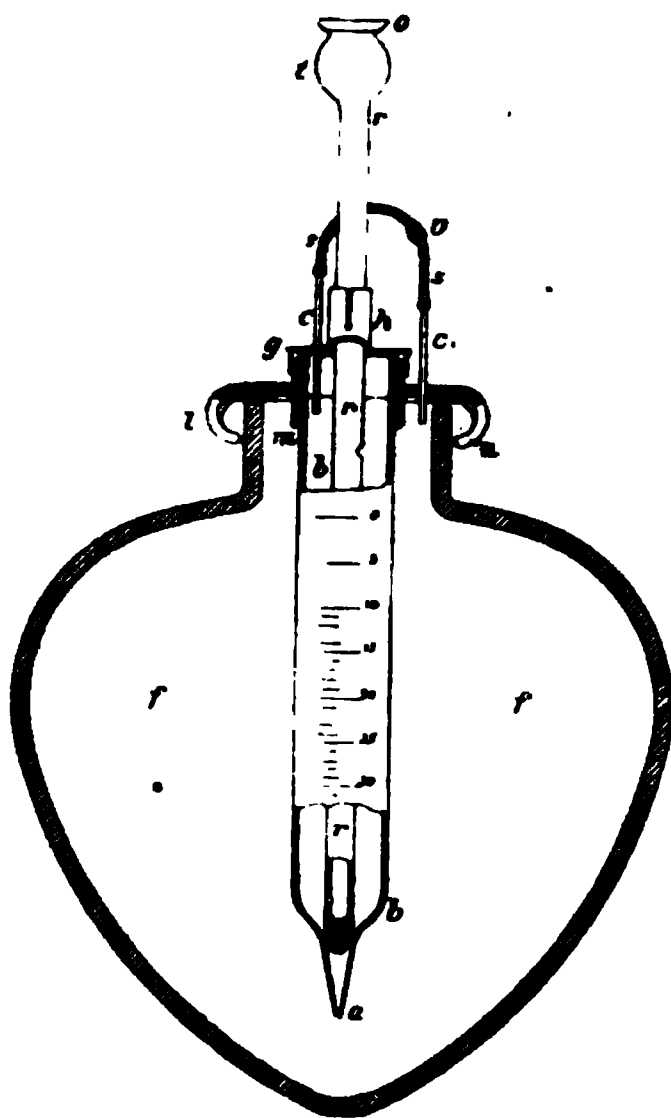
1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2533.

mit einer geringen Menge Chlorbaryum versetzte und mit Phenolphthalein roth gefärbte Kali- oder Natronlösung in die Bürette bis zum Nullpunkte. Dann zwingt man die zu untersuchende Luft am besten dadurch in die Flasche einzutreten, dass man dieselbe voll Wasser giesst und dieses in den Raum, dessen Luft untersucht werden soll, wieder ausschüttet. Nun setzt man den Deckel *l* wieder auf, zieht die Röhre *r* etwas in die Höhe und drückt leise am Kugelventile *v* des Schlauches *s*, um die Luft durch Röhre *c* und *c*₁ von *f* nach *b* treten zu lassen, so dass die Alkalilösung ausfliessen kann. Sind 5 Kubikcentim. ausgeflossen, so drückt man den Stempel *r* gut hinab, wodurch die Öffnung *a* wieder verschlossen wird, schüttelt nun die Flasche 2 bis 3 Minuten, indem man von Zeit zu Zeit nachsieht, ob eine Entfärbung der Flüssigkeit stattgefunden hat oder nicht. Im letzteren Falle ist die Luft genügend rein, im ersteren Falle aber unrein. Die Absorptionsflüssigkeit hat nämlich eine solche Verdünnung, dass 5 Kubikcentim. derselben dem normalen Kohlensäuregehalte der Luft entsprechen. Lässt man nun weitere 5 Kubikcentim. Absorptionsflüssigkeit einfließen, schüttelt wieder 2 bis 3 Minuten und

es erfolgt keine Entfärbung, so enthält die Luft weniger als das doppelte des Normalgehaltes; erfolgt aber Entfärbung, so beträgt der Kohlensäuregehalt mehr als das doppelte des normalen. Will man nun den Gehalt genau erfahren, so wiederholt man diese Versuche zunächst mit 5 zu 5 Kubikcentim., dann aber kubikcentimeterweise. Entspricht 1 Kubikcentim. der Maassflüssigkeit 1 Kubikcentim. Kohlensäure in 10 000 Kubikcentim. Luft, so ist der Kohlensäuregehalt $x = 111,6 \frac{m a}{v}$, wobei *m* die Anzahl der Kubikcentimeter Zehntel-Oxalsäure bedeutet, welche zur Sättigung von 100 Kubikcentim. der Absorptionsflüssigkeit nothwendig waren; *v* ist das Volumen der Flasche, *a* die Anzahl der beim Versuche verbrauchten Kubikcentimeter der Absorptionsflüssigkeit (vgl. J. 1884. 1305).

Zur Untersuchung von Gasen, welche Stickstoffsäureverbindungen enthalten, werden dieselben nach A. Ehrenberg¹⁾ gemessen und dann nach Art der Elementaranalyse verbrannt.

Fig. 165.



1) Journ. f. prakt. Chemie 32 S. 234.

K. Seubert¹⁾ empfiehlt die Analyse gasförmiger halogenhaltiger Kohlenwasserstoffe im Bunsen'schen Eudiometer.

Bei der Untersuchung Kohlenstoffreicher Gasmässigen L. Meyer und K. Seubert²⁾ die Explosion durch stark verminderten Druck, ohne mit Luft zu verdünnen³⁾. In die mit gusseisernem Boden versehene Quecksilberwanne W

Fig. 166.

(Fig. 166) ist mittels einer Eisenfassung das Barometerrohr *B* und mittels eines eingedrehten eisernen Zapfens das etwa 40 Centim. lange Eudiometerrohr *E* eingesetzt. Beide stehen in Verbindung mit einer wagerechten Bohrung im Boden der Wanne, die ausserhalb der Wanne an eisener Ansatz endigt, in welchen das Glasrohr luftdicht eingekettet ist. Dasselbe biegt sich bald abwärts und reicht, die Platte des Tisches *T* durchsetzend, bis nahe zum Boden herab. Ein am unteren Ende von *g* befestigter, stark überspannener Kautschukschlauch *o* vermittelt die Verbindung mit dem Quecksilberbehälter *Q* welcher in einem hölzernen Schlitten in der Laufleiste *L* auf und ab bewegt werden kann. Man entfernt das Eudiometer *E* und lässt durch Senken von *Q* das Quecksilber aus der Wanne abfliessen, bis das Capillarrohr des Barometers nicht mehr eintaucht. Schiebt man nun unter die untere Mündung des Capillarrohres ein passendes Gefäss mit Wasser und setzt jetzt das mit Quecksilber gefüllte Eudiometer wieder ein so kann man durch Heben von *Q* die Luft auf dem Barometer austreiben und durch Senken Wasser wieder einziehen. Indem man Luft nachströmen lässt, zieht man das Wasser abwärts bis unter die Spitze *S*, neben welcher sich, wenn das Quecksilber wieder gehoben wird, ein Theil des Wassers ansammelt, während der Ueberschuss mit der Luft durch das jetzt wieder in das Quecksilber der Wanne tauchende Capillarrohr hinausgedrückt wird. Durch wiederholte Heben und Senken von *Q* lässt sich die Luft gut wie vollständig aus *B* verdrängen. Die

Wände des Rohres bleiben dabei genügend benetzt, um die der jeweiligen Beobachtungstemperatur entsprechende Tension des Wasserdampfes zu liefern. Die Füllung des in der Kuppe mit einer

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2644.

2) Liebig's Annal. 226 S. 87.

3) Vgl. Ferd. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe S. 236.

Wassertröpfchen befeuchteten Eudiometers geschieht nach dem üblichen Bunsen'schen Verfahren. Nachdem das mit Quecksilber gefüllte Rohr in den Boden der Wanne eingesetzt ist, vermindert man zunächst den Druck möglichst, um etwa am Glase haftende Luftbläschen loszulösen und durch Heben von *Q* nach oben zu treiben. Sollte sich an den Drähten des Eudiometers eine Luftblase zeigen, so wird dieselbe, nachdem das Quecksilber in *Q* mit dem Stande der Wanne gleich gestellt worden, durch Anheben und Umkehren des Rohres in gewohnter Weise entfernt. Mit der erforderlichen Menge Sauerstoff gemischt, verbrennen die Gase beim Durchschlagen eines schwachen Inductionsfunken bei folgendem Drucke: Methan bei 130 Millim., Propan 71 Millim., Aethylen und Propylen 63 Millim., Acetylen 32 Millim., Kohlenoxyd 219 Millim. und Wasserstoff bei 125 Millim. — Nachdem das Eudiometer in angegebener Weise völlig mit Quecksilber gefüllt ist, wird das zu analysirende Gas eingeführt; die Menge desselben ist so zu bemessen, dass nach dem Zusatze des erforderlichen Sauerstoffes das Eudiometer bei 1 Atm. Druck nur etwa zu 0,1 gefüllt sein würde. Ist z. B. die lichte Weite des Rohres 18 Millim., sein Querschnitt demnach 2,5 Quadratcentim. und bei einer Länge von 40 Centim. sein gesammter Inhalt 100 Kubikcentim., so sind etwa 10 Kubikcentim. des explosiven Gemisches anzuwenden. Bei Gasen indessen, welche zur Explosion einer weniger starken Druckverminderung bedürfen, kann über die angegebene Grenze entsprechend hinausgegangen werden. Um die Abmessung der kleinen Gasvolumen zu erleichtern, verwendet man bei der Luftkalibrirung des Eudiometers ein kleines Maassgefäss von kaum 2 Kubikcentim. Inhalt und nimmt von den dichteren Gasen etwa 1, von den leichteren 2 bis 3 Vol. zur Analyse. Es empfiehlt sich beim Ablesen, das Gefäss *Q* so einzustellen, dass die Kuppe des Quecksilbers in *B* mit dem zugeschmolzenen Ende des Eudiometers *E* etwa in gleicher Höhe steht. — Die Beleuchtung der Skalen geschieht durch einen an *E* angebrachten weissen Papierschirm. Es gelingt auf diese Weise leicht, die Ablesungen bis auf 0,1 Millim. abzuschätzen. Der Stand der Quecksilberkuppe in *B* und die von dem am Barometerrohre hängenden Thermometer *t* angezeigte Temperatur werden wie gewöhnlich abgelesen. — Man vermindert nunmehr den Druck auf die oben angegebenen Werthe und lässt den Funken überschlagen. Sollte derselbe die Explosion nicht bewirken, so kann durch Heben von *Q* der Druck in kürzester Zeit in erforderlichem Maasse gesteigert werden. Die Explosion erfolgte stets mit schönem Licht und so ruhig, dass trotz der geringen entgegenwirkenden Quecksilbersäule nur ein schwaches Schwanken der Quecksilberkuppe in *E* eintrat und niemals Gasblasen bis zum unteren Ende des Eudiometers geschleudert wurden. Durch Senken und Heben von *Q* bespült man die Eudiometerwände mit Quecksilber und stellt schliesslich zur Ablesung Druck und Volumen wieder annähernd gleich ein. — Zur Absorption der Kohlensäure bedient man sich zweckmässig der von Bunsen empfohlenen Natronlauge von 7 Proc. NaOH. Eine genügende Menge derselben wird unmittelbar vor der Verwendung in

einem Erlenmeyer'schen Becher etwa 10 Minuten lang gekocht, um die absorbirte Luft auszutreiben und sodann noch warm in das Eudiometer eingeführt. Es geschieht dies, nachdem man das Quecksilber in *Q* und in der Wanne auf gleiche Höhe gebracht und *E* aus der Bohrung herausgehoben hat, in gewohnter Weise mittels einer Hakenpipette. Sobald das Eudiometer wieder eingesetzt ist, wird der Druck so geregelt, dass die Lauge möglichst nahe an die Eudiometerdrähte hinaufsteigt ohne dieselben jedoch zu erreichen. Sollte letzteres eintreten, so entsteht ein freilich meist ganz unbedeutender Fehler dadurch, dass sich Lauge zwischen Glas und Drähten in die Höhe zieht, dort hängen bleibt und so das Volumen des Gases etwas zu gross finden lässt. Man kann sich übrigens durch Messung des Volumens der Lauge vor dem Hinauftreiben derselben auch vor diesem geringfügigen Fehler schützen. Die Absorption der Kohlensäure geht in dem kleinen Gasvolumen sehr rasch vor sich und kann schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde als beendet angesehen werden. Man stellt wie früher Druck und Volumen annähernd gleich ein und liest $\frac{1}{4}$ Stunde später ab, wobei diesmal natürlich auch der Stand der Lauge beobachtet wird. — Zur Berechnung der Analysen werden die an der Theilung des Eudiometers abgelesenen Volumen wie gewöhnlich nach der Kalibrirungstabelle berichtigt. Der Druck des Gases ist gleich dem Unterschiede zwischen der in gleicher Höhe mit der Quecksilberkuppe in *E* auf der Skala von *B* abgelesenen Zahl und der an der Kuppe des Quecksilbers in *B* abgelesenen. Eine Richtigstellung für die Tension des Wasserdampfes ist nicht anzubringen, weil letztere im Barometerrohre gleichfalls herrscht. Als einzige Berichtigung des Druckes ist die Reduction der an der Glasskala abgelesenen Länge der Quecksilbersäule auf 0° anzubringen, welche bei der meist sehr geringen Grösse derselben kaum ins Gewicht fällt. Bei der Absorption der Kohlensäure ist noch die der Höhe der Natronlauge im Rohre entsprechende Quecksilbersäule vom Drucke abzuziehen, dagegen die Abweichung zwischen der Dampftension über reinem Wasser und jener über der Natronlauge dem Drucke hinzuzufügen.

P. Binsfeld in Gent (* D. R. P. Nr. 27 487) empfiehlt zur Auffindung von Leuchtgas, Grubengas u. dgl. in atmosphärischer Luft einen auf die Diffusion der Gase begründeten Wetteranzeiger, bei welchem die Luftdruckveränderung keine Flüssigkeitssäule, sondern eine elastische Platte hebt und senkt, welche letztere ihre Bewegungen mittels einer Zahnstange und Welle auf den Zeiger überträgt und dieser so den Procentsatz auf einer Skala anzeigt. Ferner kann der Apparat durch die Stellzeiger so gestellt werden, dass bei einem bestimmten Procentsatz von Gasen ein elektrischer Apparat in Thätigkeit gesetzt wird. (Der Apparat ist vollständig unbrauchbar, wenn diese Verunreinigung der Luft allmählich eintritt. F.)

Nach G. Hüfner¹⁾ kann man den Gehalt eines Leuchtgases

1) Journ. f. prakt. Chemie 30 S. 80.

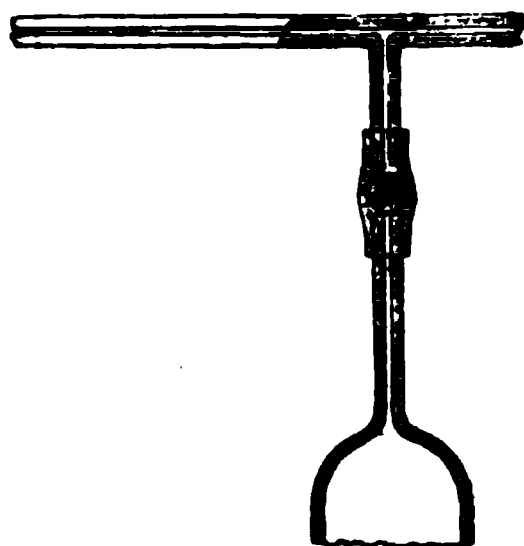
an Kohlenoxyd dadurch bestimmen, dass man dasselbe mit atmosphärischer Luft mischt, mit verdünnter Blutlösung schüttelt und nun durch photometrische Bestimmung deren Gehalt an Oxyhämoglobin und Kohlenoxydhämoglobin feststellt. (Da gibt es doch viel einfachere und sicherere Mittel!) ¹⁾

Als Absorptionsmittel für Sauerstoff empfiehlt O. v. d. Pforten ²⁾ das Chromochlorid, welches durch die geringsten Spuren von Sauerstoff grün wird.

Nach Versuchen von E. W. Morley ³⁾ über das Trocknen der Gase nehmen erst 2000 Liter Luft beim Durchstreichen durch Schwefelsäure von 1,84 sp. G. nur 1 Milligrm. Schwefeltrioxyd auf. Die Menge des durch starke Schwefelsäure aus einem langsamen Luftstrome nicht entfernbaren Wassers beträgt für 500 Liter 1 Milligrm.

Nach P. Naef ⁴⁾ ist der Orsat'sche Apparat zur Analyse von Gasen, wie er von R. Müncke in Berlin geliefert wird, zwar sehr brauchbar, aber theuer (75 und 90 Mark) und dadurch lästig, dass sich die Glashähne leicht festsetzen. Naef empfiehlt statt dessen Schlauchhähne wie sie Fig. 167 zeigt. (Bei dem von mir im J. 1880. 231 angegebenen Apparate ⁵⁾ findet ein solches Festsetzen der Glashähne, welche zweifellos weit sicherer schliessen als die obigen Schlauchhähne, nie statt, wenn man den Apparat nach dem Gebrauche erst dann zur Seite stellt, nachdem die Hähne mit Vaseline neu gefettet sind.)

Fig. 167.



R. W. Bunsen ⁶⁾ zeigt, dass die von ihm beobachteten auffallenden Erscheinungen der Verdichtung von Gasen auf Glasflächen mit Nothwendigkeit aus der capillaren Gasabsorption folgen, und in dieser bis in die kleinsten Einzelheiten ihre vollständige Erklärung finden. Nicht minder leuchtet es ein, dass in den minimalsten Feuchtigkeitsspuren, welche bei sehr hohen Temperaturen an Glasoberflächen noch zurückgehalten werden, eine Fehlerquelle zu suchen ist, die um so störender in gasometrische Bestimmungen eingreifen kann, als ihre Grösse von der Zeit nach einem unbestimmbaren Gesetz in hohem Grade abhängig ist. Zugleich sieht man, dass ein einfacher Weg, diese Fehlerquelle zu beseitigen dadurch gegeben ist, dass man da, wo die grösste Genauigkeit

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe Bd. 1.

2) Liebig's Annal. 228 S. 112.

3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 533.

4) Chem. Industrie 1885 S. 290.

5) Universitätsmechaniker W. Apel in Göttingen liefert denselben in vorzüglicher Ausführung für 65 Mark.

6) Annal. d. Phys. 24 S. *321.

erreicht werden soll, alle zur Gasaufnahme bestimmten Glasgefäße vor der Verwendung von den letzten gerade am störendsten wirkende Feuchtigkeitsspuren befreit, und zwar in viel höheren Temperaturen, als sie bei den meisten der bisherigen Untersuchungen in Anwendung gekommen sind.

Zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Gasgemischen läßt Osmond¹⁾ das Gas durch eine Anzahl kleiner Gefäße mit bekannten Mengen Silbernitrat gehen. Angeblich wird erst dann die Flüssigkeit im nächsten Gefäße geschwärzt, wenn das Silber der vorausgehenden völlig ausgefällt ist.

Um Cyan in Gasgemengen nachzuweisen leitet G. Jacquemin dieselben durch Anilin, welches damit Cyananilin bildet.

W. Riedel in Hamburg (D. R. P. Nr. 30 833) will beim Haarhygrometer die Abweichungen des gemessenen Feuchtigkeitsgrades der Luft von dem wirklichen mittels einer Schraubenberichtigung ausgleichen. Zu diesem Zwecke ist das Haar *e* (Fig. 168 u. 169) mit Spannungsfeder *c* versehen. Bei zunehmender Feuchtigkeit dehnt sich das

Fig. 168.

Fig. 169.

a

Haar aus und bewegt in der bekannten Weise den Zeiger nach links während es bei zunehmender Trockenheit den Zeiger nach rechts bewegend würde. Weil nun aber die Spannung des Haares nur auf dem Wege des Versuches und bei einer Temperatur von z. B. $+10^{\circ}$ bestimmt worden ist, so muss für höhere oder niedrigere Temperaturen eine Berichtigung vorgenommen werden. Nimmt man als Ausgangspunkt an, dass das

1) Bullet. de Soc. de chim. 43 S. 70.

2) Compt. rend. 100 S. 1006.

letzte Berichtigung bei $+10^{\circ}$ stattgefunden hat und das Thermometer bei der nächsten Beobachtung $+18^{\circ}$ zeigt, so ist der durch das Thermometer sich ergebende Unterschied gleich 8° für die Richtigstellung des Hygrometers maassgebend. Durch Beobachtung und Vergleich mit anderen Hygrometern würden dann diese Temperaturunterschiede auf den Umfang einer Schraube F übertragen. Nachdem man also einen Unterschied von $+8^{\circ}$ festgestellt hat, dreht man also in der $+$ Richtung der Skala auf der Schraube F diese 8° weiter. Der letzte Stand blieb bei der letzten Berichtigung durch den am Gehäuse G festsitzenden Zeiger H angegeben. Beim Drehen der Schraube F bewegt sich der Lagerstift J , auf welchem die Befestigungsplatte K für das ganze hygrometrische Werk z ruht, nach oben, wird also mittels der zwischen dem Haarträger und dem Zeiger angebrachten, bei L befestigten Verbindungsstange M oder Schnur mit Schnurscheibe, welche in beliebiger Weise auf die Spindel n wirkend eingerichtet ist, letztere in der eingezeichneten Pfeilrichtung drehen. Der fest mit der Spindel n verbundene Zeiger E wird sich dann, wie ersichtlich, etwas nach rechts drehen und den wirklichen Feuchtigkeitsgrad der Luft anzeigen.

G. Sire¹⁾ macht kurze Bemerkungen über Condensations-hygrometer.

Elektrolytische Trennungen und Fällungen. Nach weiteren Versuchen von A. Classen²⁾ ist für elektrolytische Fällungen und Trennungen die Thermosäule weniger gut als zwei Bunsen'sche Elemente oder eine kleine dynamo-elektrische Maschine mit veränderlichen Stromstärken, welche durch verschiedene Geschwindigkeiten und eingeschaltete Widerstände erzielt werden. In umstehender Figur (Fig. 170) ist der mit G bezeichnete Stromzeiger mit den beiden Enden des Messingwiderstandes MM_1 verbunden. Nach den Mittheilungen von Siemens & Halske wird der gedachte Zweck der Einrichtung im Wesentlichen dadurch erreicht, dass weitaus der grösste Theil des Maschinenstroms durch einen constanten Messingsieb-Widerstand geschickt wird, und die einzelnen Versuchsbäder nur verhältnissmässig kleine Zweigströme erhalten, deren Intensität durch Verbindung mit verschiedenen Stellen des Messingsieb-Widerstandes in für jeden Versuch unabhängiger Weise geändert werden kann. Die Dynamomaschine wird durch kurze, kräftige Leitungen mit den Enden des zickzackförmig ausgespannten Messingwiderstandes MM_1 verbunden. Mit denselben Enden des Widerstandes ist mit dünneren Zuleitungen ein Instrument verbunden, welches die Spannung am Widerstand unmittelbar anzeigt. Der Maschinenwärter hat dafür zu sorgen, dass dieses Instrument stets dieselbe Spannung anzeigt, d. h. die Geschwindigkeit der Maschine constant bleibt. Beträgt die Spannung an den Enden des Widerstandes z. B. 6 Volt und besteht ferner der Widerstand aus 24 gleichen Theilen, deren Enden an Klemmen

1) Compt. rend. 101 S. 638.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 168, *1103 u. *1787.

geführt sind, so beträgt die Spannungsdifferenz zwischen je 2 aufeinander folgenden Klemmen $\frac{6}{24} = \frac{1}{4}$ Volt: wird die Spannung an der ersten Klemme mit 0 bezeichnet, so betragen die Spannungen an den folgenden Klemmen $\frac{1}{4}$, $\frac{2}{4}$, $\frac{3}{4}$, 1, $\frac{5}{4}$ u. s. w. Volt, das ganze Intervall von 6 Volt wird dadurch in Unterabtheilungen von je $\frac{1}{4}$ Volt getheilt. Wird nun zwischen irgend 2 Klemmen ein elektrolytischer Versuch eingeschaltet,

Fig. 170.

dessen Stromstärke klein ist im Verhältniss zu dem im Messingwiderstand circulirenden Strom, so werden die Spannungen an den Klemmen durch diesen Versuch nicht wesentlich geändert; man kann also diesen Versuch zwischen beliebigen Klemmen einschalten, ohne im Hauptstromkreis etwas zu ändern; auch die Einschaltung von einer Anzahl verschiedener Versuche ändert die Klemmenspannung nicht beträchtlich und die Spannung an einem einzelnen Versuch lässt sich beliebig ändern, ohne dass die übrigen Versuche davon beeinflusst werden. – Bei der von Classen benutzten Einrichtung ist der Messingsieb Widerstand in 20 gleiche Theile welche in vorstehender Figur mit 1, 2, 3, 4 u. s. w. bezeichnet sind, getheilt. Die Maschine liefert bei 1000 Umdrehungen bis 60 Ampère Stromstärke bei 10 Volt Polspannung. Von den 60 Ampère Stromstärke werden etwa 40 Ampère durch den Widerstand geleitet, so dass der Rest

von 20 Ampère für die elektrolytischen Versuche übrig bleiben. Die Spannungsdifferenz zwischen je zwei aufeinander folgenden Klemmen beträgt $10/20 = 1/2$ Volt. Die Spannung an der mit 19 bezeichneten Klemme ist demnach gleich $1/2$, an der Klemme 18 = 1, an 17 = $1\frac{1}{2}$, an 16 = 2..., an 0 = 10 Volt. — Der Maschinenstrom tritt bei der mit 0 bezeichneten Klemme durch ein starkes Kupferseil ein und an der mit 20 bezeichneten Klemme aus. Auf dem Montagebrett *B* sind sechs eiserne, verzinkte T-Schienen, mit S_1 bis S_6 bezeichnet, ferner 6 Neusilber-Widerstände von 0,1 Ohm (um die Stromstärke in jedem einzelnen Versuche bestimmen zu können), mit W_1 bis W_6 bezeichnet, und die Messingschiene M_2 befestigt. Schiene S_1 steht mit W_1 ..., S_6 mit W_6 mit Hülfe eines dünneren Drahtes in leitender Verbindung. Man kann nun mittels der auf den Schienen aufgeschraubten Messingköpfe K_1 , K_2 u. s. w. die Verbindung dieser mit den Klemmschrauben 1, 2 u. s. w. bewirken. Wenn man die Einrichtung benutzt und in der Weise eintheilt, dass die Klemmen 1, 2 oder 3 mit Schiene S_1 , 4, 5 oder 6 mit S_2 , 7, 8 oder 9 mit S_3 , 10, 11 oder 12 mit S_4 , 13, 14, 15 oder 16 mit S_5 und eine der übrigen mit der letzten Schiene in Verbindung gesetzt werden, so ist bei dieser Anordnung die grösste Stromintensität bei W_1 und die geringste bei W_6 . Selbstverständlich kann indess jede Schiene mit jeder Klemme verbunden werden. — Zur Ausführung von Elektrolysen werden nun die zu elektrolysirenden Flüssigkeiten bezw. die dieselben enthaltenden Platinschalen mit einem Pol (negativen) n_1 oder n_2 , n_3 u. s. w. (an den Widerstand W_1 oder W_2 , W_3 u. s. w.) und mit dem anderen (positiven) Pol, p_1 oder p_2 , p_3 u. s. w. an die Messingschiene M_2 gelegt, je nachdem also der betreffende Versuch eine grössere oder geringere Stromintensität erfordert. Man kann nun an W_1 oder W_2 u. s. w., bezw. p_1 p_2 u. s. w., mehrere Versuche mit gleicher Stromintensität anlegen. Um die Verbindung mit den Platinschalen bequemer vermitteln zu können, setzt man z. B. n_1 und p_1 mit einem Messingstab *Z* (auf der Abbildung ist nur die Verbindung mit p_1 ausgeführt), auf welchem eine Anzahl von Schraubenköpfen z_1 , z_2 , z_3 u. s. w. befestigt sind, in Verbindung. An jeder Schale kann Spannung und Stromstärke gemessen werden. Soll z. B. bei W_2 die Spannung an der Schale gemessen werden, so sind die zum Galvanometer führenden Stöpsel bei b_2 und c_2 einzusetzen; durch Einstecken der Stöpsel bei a_2 und b_2 lässt sich die Spannung an dem Widerstand bestimmen, aus welcher durch Multiplication mit 10 die Stromstärke in Ampère sich ergibt, welche in dem Versuch W_2 herrscht. Zur Messung der Stromstärke an den Klemmen 1 bis 20 mit dem Torsionsgalvanometer wurde eine Zelle mit 150 Kubikcentim. 15procentiger Kupfersulfatlösung unter Anwendung einer Kupferelektrode benutzt und die Zelle an dem Widerstand W_6 (zwischen n_6 und p_6) eingeschaltet. Es wurden nun mit der Schiene S_6 allmählich alle Klemmen (1 bis 20) verbunden und der Ausschlag am Galvanometer abgelesen, während die Stöpsel sich bei a_6 und b_6 befanden. Nach dieser Ablesung wurde noch bei jeder Klemme die Polspannung an der Zelle durch Stöpselung bei b_6

und c_6 gemessen. Um den Gang der Maschine während der Versuchsdauer zu controlliren, wurde p_1 und n_1 an dem Widerstand W_1 durch einen Rheostaten geschlossen und durch Stöpselung bei b_1 und c_1 die Polspannung an Klemme 1 (durch Verbindung mit der Schiene S_1) bestimmt. — An Stelle der beiden für negative und positive Elektrode bestimmten Messingständer verwendet Classen jetzt nur einen Ständer, welcher mit einem Ringe für die Platinschale und einem zur Aufnahme der positiven Elektrode bestimmten isolirten Arme versehen ist. Als negative Elektrode dient eine dünn ausgeschlagene, 35 bis 37 Grm. schwere Platinschale von 90 Millim. Durchmesser, 42 Millim. Tiefe und etwa 225 Kubikcentim. Wasserinhalt. Die früher benutzten, mit Platin ausgelegten Nickelschalen haben sich nicht bewährt. Platintiegel an Stelle der Schalen sind nur in den Fällen statthaft, wo es sich um Ausfällung weniger Milligramm irgend eines Metalles handelt, da die Entfernung der beiden Elektroden nicht genügend ist, um eine dichte Metallausscheidung zu ermöglichen. Es ist selbstverständlich, dass die als negative Elektrode dienende Platinschale vor Aufnahme der zu elektrolysirenden Flüssigkeit tadellos gereinigt und entfettet werden muss, da im anderen Falle das sich ausscheidende Metall unmöglich festhaften kann. Schalen, welche im Laufe der Zeit auf der Innenseite rauh geworden, verkratzt oder verbogen sind, können ebenfalls nicht zur Elektrolyse verwendet werden. Mehrere Metalle scheiden sich in gehämmerten Schalen weniger gut ab wie in glatten, auf der Drehbank polirten. Wendet man z. B. gehämmerte Schalen zur Ausscheidung von Zink aus dem oxalsauren Doppelsalze an, so bleibt nach dem Auflösen des Metalles in Säure stets ein grauer Anflug (wahrscheinlich eine Legirung von Zink mit Platin), welcher selbst durch Schmelzen mit Kaliumhydrogensulfat schwer entfernt werden kann. Es sind daher nur tadellos glatt polirte und gut gereinigte Schalen zu verwenden.

Benutzt man bei der Fällung von Kupfer und Cadmium aus den oxalsauren Ammoniumdoppelsalzen den Strom von zwei Bunsen'schen Elementen mit stündlich 8 bis 10 Kubikcentim. Knallgasentwicklung, so scheiden sich die Metalle nicht dicht genug aus, um mit Genauigkeit bestimmt werden zu können. Die Bestimmung gelingt indess leicht und genau, wenn man zwei Bunsen'sche Elemente neben einander verbindet, so dass dieselben wie ein grosses Element wirken. Zu diesen Bestimmungen ist es vortheilhafter, die verdünnte Schwefelsäure durch eine 15procentige Salmiaklösung zur Füllung der Elemente zu ersetzen. Die Thatsache, dass das Kupfer durch schwache Ströme quantitativ aus einer mit überschüssigem Ammoniumoxalat versetzten Lösung ausgeschieden wird, lässt sich zur Trennung von denjenigen Metallen benutzen, welche nur durch stärkere Ströme reducirt werden, namentlich von Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom und Mangan (vgl. J. 1882). Die Trennung des Kupfers von Zink gelingt aus der Lösung der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze nur dann, wenn man den Strom nicht länger einwirken lässt, als zur Fällung des Kupfers erforderlich ist. Dagegen gelingt die Scheidung leicht, wenn man die mit Schwefelsäure an-

gesäuerte Lösung der beiden Metalle elektrolysiert. — Die Scheidung des Kupfers von Antimon und Arsen gelingt nicht, wenn die Menge der letzteren einigermaßen bedeutend ist. Bei der Elektrolyse der oxalsauren Ammoniumdoppelverbindungen von Kupfer und Quecksilber und Kupfer und Wismuth scheiden sich, wie vorauszusehen ist, jedesmal beide Metalle aus. Cadmium von Kupfer durch Elektrolyse der genannten Doppelsalze zu trennen, ist ebenfalls nicht möglich; ebenso wenig gelingt die Trennung aus der mit Schwefelsäure versetzten Lösung, wenn die Einwirkung des Stromes unnötig lange fort dauert. Dagegen lassen sich beide Metalle aus der mit Salpetersäure angesäuerten Auflösung quantitativ trennen. — Antimon lässt sich zwar aus einer mit Schwefelammonium versetzten Lösung metallisch ausfällen; der dabei auftretende Geruch ist aber sehr lästig, so dass eine Schwefelnatriumlösung vorzuziehen ist. Zur Herstellung dieser Lösung wird aus Alkohol gereinigtes Natronhydrat in Wasser bis 1,35 spec. Gew. gelöst. Die Flüssigkeit wird in zwei gleiche Portionen geteilt und die eine Hälfte bei Luftabschluss mit möglichst reinem Schwefelwasserstoffgas gesättigt, bis keine Volumenvermehrung mehr zu beobachten ist. Das Schwefelwasserstoffgas leitet man zur Reinigung durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche und sodann durch mehrere mit Baumwolle oder Watte beschickte Glasröhren. Nach vollständiger Sättigung filtriert man die Lösung von dem ausgeschiedenen Niederschlag ab und vermischt sie mit der anderen Hälfte der Natronhydratlösung. In das Gemisch beider leitet man wiederum bei Luftabschluss Schwefelwasserstoffgas bis zur vollkommenen Sättigung und filtriert sodann aufs neue. Das schwach gefärbte Filtrat dampft man in einer geräumigen Platin- oder dünnen Porzellanschale über lebhaftem, freiem Feuer möglichst schnell auf 1,22 bis 1,225 spec. Gewicht ein. — Zur Ausführung der Trennung übergießt man die Schwefelmetalle in der Platinschale mit 60 Kubikcentim. obiger Schwefelnatriumlösung und gibt soviel einer concentrirten Lösung von reinem Natronhydrat hinzu, dass etwa 1 Grm. NaOH in der Flüssigkeit enthalten ist. Falls die Lösung der Metalle nicht sogleich eintritt, befördert man dieselbe durch Erwärmen über einer kleinen Flamme, spült das Deckglas, mit welchem man während der beschriebenen Behandlung die Schale bedeckt hielt, mit 10 bis 15 Kubikcentim. Wasser ab und lässt die Flüssigkeit völlig erkalten. Hierauf unterwirft man dieselbe der Elektrolyse, indem man entweder mit Hülfe einer Anzahl Meidinger'scher Elemente einen Strom von 1,5 bis 2 Kubikcentim. Knallgas in der Minute erzeugt, oder den Strom zweier Bunsen'schen Elemente oder einer Dynamomaschine auf genannte Stärke herabmindert. Man lässt die Ausscheidung des Antimons am besten über Nacht vor sich gehen; nach 12stündiger Einwirkung des Stromes ist dieselbe beendet und liefert das Antimon als einen hellen, glänzenden Ueberzug, welcher fest an der Schale haftet. Da das Zinn nur aus Schwefelammoniumlösung vollständig ausgeschieden wird, so versetzt man die Flüssigkeit mit etwa 25 Grm. reinem, von Eisen freiem Ammoniumsulfat und erwärmt in der bedeckten Schale sehr vorsichtig,

bis die Schwefelwasserstoffentwicklung vorüber ist; sodann erhält man die Lösung 15 Minuten in mässigem Sieden. Nach völligem Erkalten löst man etwa ausgeschiedenes Natriumsulfat durch Zusatz von Wasser und elektrolysiert mit einem Strome von 9 bis 10 Kubikcentim. Knallgas in der Minute. Nach 4 bis 5 Stunden hat sich alles Zinn ausgeschieden. Ist Arsen zugegen, so wird dieses zuvor durch Destillation im Salzsäurestrome abgeschieden.

Zur Trennung von Eisen und Kobalt elektrolysiert man die Lösung der oxalsauren Doppelsalze mit Hilfe von zwei über einander verbundenen Bunsen'schen Elementen, ermittelt sowohl die Summe von Eisen mit Kobalt, als auch das Eisen titrimetrisch. Zur Ausführung versetzt man die Lösung mit einigen Kubikcentimeter Kaliumoxalat (1 : 3), fügt je nach der Menge der angewendeten Substanzen 2 bis 4 Grm. Ammoniumoxalat hinzu, erwärmt und elektrolysiert. Die Elektrolyse ist je nach der Menge, in 3 bis 5 Stunden beendet. Hat man das Gewicht von Eisen und Kobalt festgestellt, so löst man den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure und bestimmt das Eisen mit Kaliumpermanganat. Um die rothe Farbe des Kobaltsulfates zu beseitigen, fügt man vorher die nöthige Menge von Nickelsulfat hinzu. Den Rückstand von Kobalt und Eisen kann man auch in Chlorwasserstoffsäure lösen, das Eisen mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiren und nach Verjagen des Ueberschusses durch Kochen mit Zinnchlorür titriren. — Wenn man eine mit grossem Ueberschusse von Ammoniumoxalat versetzte Lösung von Eisen (auch Nickel, Kobalt oder Zink) und Mangan in der Wärme mit einem Strome von 10 bis 12 Kubikcentim. Knallgas in der Minute der Elektrolyse unterwirft, so gelingt es ohne weiteres eine scharfe Trennung von Mangan zu erzielen, da selbst bei hohem Mangangehalte nur ein geringer Theil desselben als Superoxyd auf der positiven Elektrode ausgeschieden wird und die elektrolysierte Flüssigkeit selbst kaum getrübt wird. Durch Erwärmung der Flüssigkeit auf etwa 70 bis 80° wird ausserdem die Fällung des Metalls beschleunigt. Bei der Trennung des Aluminiums von den Metallen, welche sich als solche auf der negativen Elektrode ausscheiden, wird die gleichzeitige Fällung von Aluminiumhydrat dadurch vermieden, dass man die mit grossem Ueberschusse von Ammoniumoxalat versetzte Lösung der Doppelsalze in der Kälte elektrolysiert und keine Ströme anwendet, welche die oxalsauren Doppelsalze mit stürmischer Heftigkeit unter Erhitzung der Flüssigkeit zersetzen. Bei Anwendung eines Stromes, welcher 10 bis 12 Kubikcentim. Knallgas in der Minute am Voltameter liefert, scheidet sich selbst bei hohem Aluminiumgehalte kein Hydrat aus der Flüssigkeit aus. Unterwirft man die oxalsauren Doppelsalze von Eisen und Zink der Elektrolyse, so scheidet sich nicht eine Legirung, sondern zuerst Zink mit wenig Eisen auf der negativen Elektrode ab. Die Elektrolyse geht ganz glatt von statten und lässt sich die Summe beider Metalle leicht ermitteln, wenn der Zinkgehalt weniger als $\frac{1}{3}$ des Eisens beträgt. Bei höherem Zinkgehalte ist die Bestimmung beider Metalle unmöglich, da sich bei voran-

schreitender Elektrolyse das Zink. vielleicht in Folge Polarisation, unter lebhafter Gasentwicklung wieder löst und dann gleichzeitig ein Eisenoxydniederschlag entsteht. — Wendet man bei der Fällung von Platin einen Strom von zwei über einander verbundenen Bunsen'schen Elementen an, so geht die Reduction so rasch vor sich, dass das Platin sich als Schwamm ausscheidet und in dieser Form nicht genau bestimmt werden kann. Bei Anwendung eines einzigen Bunsen'schen Elementes scheidet das Metall sich indess so dicht aus, dass es von gewöhnlichem Platin nicht zu unterscheiden ist. Es gelingt in gedachter Art leicht, nach und nach grössere Mengen von Platin auf die als negative Elektrode dienende Platinschale aufzulagern, ohne das Aussehen derselben zu verändern. Zur Bestimmung von Platin in seinen Salzen kann man die Lösung entweder mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure schwach ansäuern, oder auch mit Ammonium- oder Kaliumoxalat versetzen und unter gelindem Erwärmen elektrolysiren. Danach erscheint der Vorschlag beachtenswerth, zu genauen Kalium und Stickstoffbestimmungen das Platin durch Elektrolyse der Doppelsalze zu bestimmen.

Zur leichteren Ausfällung verschiedener Metalle aus sauren Lösungen setzt C. Luckow¹⁾ Quecksilber zu. Derselbe hatte schon früher gezeigt, dass sich Zink, Nickel und Kobalt nur dann aus der neutralen schwefelsauren Lösung vollständig ausfällen lassen, wenn man zu den Lösungen essigsaures Natron setzt, um auf diese Weise die am positiven Pole frei werdende Schwefelsäure zu binden und an Stelle derselben eine schwächere organische Säure in die Lösung einzuführen. Aber auch bei Gegenwart von Essigsäure und selbst Ameisensäure ist die Ausfällung des Zinkes noch nicht so vollständig und auch nicht so gleichmässig, wie zu wünschen, so dass man auch bei diesem Verfahren genöthigt ist, die frei gewordene Säure von Zeit zu Zeit zu neutralisiren, um eine vollständige Ausfällung des Zinkes aus der Lösung zu bewerkstelligen. Bringt man nun etwa 0,6 Grm. Quecksilber in die Platinschale zu der 0,1 bis 0,15 Grm. Zink haltigen Lösung, verbindet die Schale mit dem negativen und die bekannte Platinspirale mit dem positiven Pole einer Meidinger'schen Batterie aus 4 bis 8 Elementen, welche in der Stunde 120 bis 150 Kubikcentim. Knallgas liefert, so bildet sich mit der Abscheidung des Zinkes ein Zinkamalgam, welches die von der Lösung bedeckte innere Fläche der Platinschale ganz gleichmässig überzieht. Dieses Amalgam ist in verdünnten Säuren bekanntlich unlöslich. Nach der Ausfällung des Zinkes spült man das Amalgam mit Wasser und Alkohol vorsichtig ab, trocknet nicht länger, als eben nothwendig ist, und wiegt die Schale. Die Gewichtszunahme derselben gibt den Zinkgehalt der benutzten Lösung sehr genau an. An Stelle des metallischen Quecksilbers kann man auch eine passende Lösung von Quecksilberoxydul oder

1) Chem. Zeit. 1885 S. 338.

Oxyd von genau gekanntem Gehalte anwenden. Die Bildung von Amalgamen bei der elektrolytischen Ausfällung von Metallen ist ganz besonders noch bei denjenigen Metallen zu empfehlen, welche sich, wie das Silber, in voluminöser Form abscheiden. Platin, Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan bilden auf diesem Wege keine Amalgame. Es ist daher möglich, das für Zink beschriebene Verfahren auch zur Trennung des Zinkes von Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan zu benutzen und auf dasselbe eine einfache und genaue Methode zur Bestimmung des Zinkes in seinen Erzen auf elektrolytischem Wege zu begründen (vgl. J. 1882. 448).

III. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; organisch.

Alkohole.

Um die Ausbeute verschiedener Holzarten bei der trockenen Destillation zu bestimmen, benutzte M. Senff¹⁾ eine gusseiserne Retorte von 60 Centim. Länge und 20 Centim. Durchmesser, welche in einen kleinen Herd eingemauert war. Die damit verbundene Kühlschlange ermöglichte eine völlige Kühlung. Meist wurde gesundes Holz bester Sorte verwendet; unter anbrüchigem Holz wird stark zeretztes verstanden, welches in feuchtem Zustande schwammig, im trockenen mehr oder weniger leicht zerbröckelnd ist. Brand tritt bei Astholz von Laubbäumen ein, wenn dasselbe unter unverletzter Rinde im Freien zum Zwecke des Trocknens aufgestapelt wird. Dasselbe büsst dabei seine zähe faserige Structur völlig ein und wird spröde und brüchig. Als Astholz wurden Zweige gewählt, welche höchstens 6 Centim. Durchmesser hatten. Wo nicht das Gegentheil angegeben, wurden sämtliche Hölzer mit der ihnen anhaftenden Rinde, dem Betriebe im Grossen entsprechend, verkohlt. Sämtliche Proben wurden lufttrocken verwendet. — Um die Ausbeuten bei langsamer und schneller Destillation festzustellen, wurde entweder die Retorte erst nach dem Beschicken und Schliessen angeheizt und während der Destillation ein kleines Feuer unterhalten, oder das Holz wurde in die glühende Retorte geschoben, diese rasch geschlossen und kräftig gefeuert. Bei 4 bis 6 Kilogr. Holz dauerte die langsame Verkohlung etwa 6, die schnelle nur etwa 3 Stunden. Nach beendigter Destillation blieb die Retorte bis zu völligem Erkalten geschlossen. Sofort nach dem Oeffnen wurde die rückständige Holzkohle gewogen und nach mehrwöchentlichem Lagern in gewöhnlicher Zimmerluft ihre Gewichtszunahme festgestellt. Von dem Destillate wurden Theer und Rohessig durch Scheidetrichter getrennt; die Gasmenge ergibt sich aus dem Verluste. Da die Menge des gebildeten Holzgeistes nicht wohl zu bestimmen

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 60.

war, diese auch bekanntlich meist der der Essigsäure entspricht, so sind die Versuchsergebnisse nach der Ausbeute an wasserfreier Essigsäure bei langsamer Verkohlung geordnet. 100 Kilogramm lufttrockenes Holz gaben, langsam (l) bezieh. schnell (s) verkohlt, die in folgender Tabelle zusammengestellten Zahlen. — Die Ausbeuten an Rohessig, Theer und

Holzsorte		Gesamt- destillat	Theer	Rohessig		Wasser freie Säure	Holzkohle		
				Säure			Gesamt	Gewichts- zunahme	Unconden-
		k	k	k	Proc.	k	k	Proc.	k
Carpinus Betulus L. Stamm,	l	52,40	4,75	17,65	13,50	6,43	25,37	6,09	22,2
gesund.	s	48,52	5,55	12,97	12,18	5,23	20,47	10,03	31,0
Rhamnus Frangula L. Ge-	l	52,79	7,58	45,21	13,38	6,05	26,50	5,09	20,7
schälte Stämmch., gesund.	s	45,38	5,15	40,23	11,16	4,49	22,53	6,85	32,0
Alnus glutinosa Gaertn.	l	50,53	6,39	44,14	13,08	5,77	31,56	6,29	17,9
Stamm, geschält, gesund.	s	47,76	7,06	40,70	10,14	4,13	21,11	9,52	31,1
Betula alba L. Stamm, ge-	l	51,05	5,46	45,59	12,36	5,63	29,24	1,29	19,7
sund.	s	42,98	3,24	39,74	11,16	4,43	21,46	7,37	35,5
Sorbus aucuparia L. Stamm,	l	51,54	7,43	44,11	12,60	5,56	27,84	4,62	20,6
gesund.	s	46,40	6,41	39,99	10,41	4,16	20,20	8,72	33,4
Fagus silvatica L. Stamm,	l	51,65	5,85	45,80	11,37	5,21	26,69	4,61	21,6
gesund.	s	44,35	4,90	39,45	9,78	3,86	21,90	8,45	33,7
Fagus silvatica L. Ast, ge-	l	49,89	4,81	45,08	11,40	5,14	26,19	5,95	23,9
sund.	s	43,14	2,90	40,24	10,89	4,38	21,30	8,99	35,5
Populus tremula L. Stamm,	l	47,44	6,90	40,54	12,57	5,10	25,47	—	27,0
gesund.	s	46,36	6,91	39,45	11,04	4,36	21,33	—	32,3
Fagus silvatica L. Ast, bran-	l	51,31	3,56	47,75	10,08	4,81	23,23	7,56	25,4
dig.	s	47,32	5,99	41,33	8,88	3,67	20,98	—	31,7
Quercus Robur L. Stamm,	l	48,15	3,70	44,45	9,18	4,08	34,68	4,67	17,1
gesund.	s	45,24	3,20	42,04	8,19	3,44	27,73	6,36	27,0
Pinus Abies L. Stamm, ge-	l	45,37	4,42	40,95	6,66	2,73	30,27	4,85	24,3
sund.	s	51,75	9,77	41,98	5,70	2,39	24,18	6,98	24,0
Pinus Larix L. Stamm, ge-	l	51,61	9,30	42,31	6,36	2,69	26,74	8,08	21,6
sund.	s	43,77	5,58	38,19	5,40	2,06	24,06	8,72	32,1
Pinus Abies L. Stamm, An-	l	46,92	5,93	40,99	5,61	2,30	34,30	4,82	18,7
bruch.	s	46,35	6,20	40,15	4,44	1,78	24,24	9,63	29,4
Pinus Abies L. Ast, gesund.	l	46,34	8,13	38,21	5,82	2,22	25,55	9,33	28,1
	s	43,85	5,44	38,41	4,20	1,61	23,35	9,93	32,3
Pinus Abies L. Borke.	l	40,53	6,99	33,54	3,34	1,12	30,24	—	29,2
	s	37,80	5,36	32,44	2,64	0,86	31,59	—	30,6

Kohle sind somit bei den verschiedenen Hölzern nicht wesentlich verschieden, wohl aber der procentische Säuregehalt des gewonnenen Rohessigs und damit der Gewinn an wasserfreier Säure. Laubhölzer geben grössere Ausbeute als Nadelhölzer, Stammholz mehr als Astholz, Holz mehr als Rinde, gesundes Holz mehr als krankes. Bei schneller Verkohlung entstehen mehr Gase auf Kosten der Ausbeute an Destillat und Holzkohle; zudem enthält das Destillat weniger Säure und die Kohle ist mehr hygroskopisch (vgl. J. 1880. 417).

E. Koch (Amer. P. Nr. 316 794) verwendet zur Destillation von Holz¹⁾ eine Retorte, in welche das Holz auf niedrigen Wagen eingeschoben wird. Ausser direkter Feuerung wird auch noch überhitzter Wasserdampf eingeleitet.

Nach C. A. Fawsitt²⁾ bildet die Holzgeistdarstellung einen bedeutenden Industriezweig im Westen von Schottland; namentlich werden dort harte Hölzer zur Destillation verwendet, besonders Eichen, Buchen und Birken. Folgende Zahlen geben eine Vergleichung der Destillationsprodukte von 100 G.-Th. Eichen- und schottischem Tannenholz:

	Rohe Säure	Essigsäure	Theer	Kohle
Eiche . .	47,6	5,4	6,4	24,9
Tanne . .	45,0	2,7	10,0	28,0

Das Holz wird vor der Destillation mindestens 1 Jahr lang gelagert, um es lufttrocken zu machen. Stammholz gibt eine bedeutend bessere Destillationsausbeute als Astholz. Ebenso zeigt sich zwischen gesundem und ungesundem Holze ein bedeutender Unterschied. Neben der Art des Holzes übt besonders die Temperatur, bei welcher destillirt wird und im geringeren Grade auch die Grösse der Retorten bedeutenden Einfluss auf die Ausbeute aus. Die Erfahrung hat gezeigt, dass bei einer Temperatur von 350 bis 400° die besten Ergebnisse erhalten werden. Wenn die Temperatur über 400° steigt, so zeigt sich eine Zunahme an Essigsäure, nicht aber an Aceton. — Die Essigsäure wird in Schottland gewöhnlich zur Darstellung von Calciumacetat, Eisenlösung oder braunem Bleizucker verwendet. Bei Darstellung von Calciumacetat wird die wässrige Flüssigkeit zur Trennung von theerigen Bestandtheilen zuerst destillirt, das Destillat mit Kalk gesättigt und wiederum destillirt, wobei zuerst Holzgeist übergeht, welcher getrennt aufgefangen wird. Wenn Eisenlösung oder Bleizucker gewonnen werden soll, verfährt man in Schottland gewöhnlich so, dass man das wässrige Holzdestillat gleich fractionirt destillirt und den Holzgeist getrennt auffängt. Der so erhaltene rohe Holzgeist, oder wie er in Schottland genannt wird: Wood naphtha, hat 0,97 bis 0,99 sp. G.; derselbe ist von dunkler Farbe, hat einen starken Geruch und enthält neben bedeutenden Mengen von Wasser noch Methylalkohol, Aceton, Methylacetat, Aldehyd, Allylalkohol und Dimethylacetat, ebenso Methylamin, essigsaures Ammoniak und theerige Stoffe. Der Reinigungsprocess, welcher in Schottland gewöhnlich Verwendung findet, besteht in Destillation mit Kalk. Die in der Naphta aufgelösten theerigen Stoffe lassen sich nur schwer entfernen. Trotzdem dass sie bedeutend über 100° sieden, destilliren sie leicht mit dem Holzgeiste über; sie können aber durch Verdünnung desselben mit Wasser als ölige Schicht abgeschieden werden.

1) J. 1864. 477; 1866. 477; 1868. 583; 1871. 659; 1872. 600; 1873. 656 u. 658; 1874. 771; 1875. 886; 1877. 810; 1878. 980; 1880. 417; 1884. 453.

2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 319.

Zur Bestimmung des Methylalkoholes neben Aethylalkohol verbindet C. de Poncy¹⁾ beide in Gegenwart von Salzsäure mit Oxalsäure. Das Methyloxalat ist leicht löslich in Wasser; dagegen löst sich das Aethyloxalat nur schwierig; beide Aether, in Wasser oder in Alkohol gelöst und mit Ammoniak versetzt, bilden in Wasser gänzlich unlösliche Amide. Auf letzterer Eigenschaft beruht die Bestimmung des Methylalkoholes. Man löst in 10 Kubikcentim. des zu prüfenden Alkoholes 10,8 Grm. Oxalsäure und sättigt die Lösung mit gasförmiger Chlornasserstoffsäure. Man lässt in gut geschlossenem Kolben 24 Stunden stehen, nimmt dann 2 Kubikcentim. dieser Lösung, versetzt dieselbe mit 10 Kubikcentim. Wasser, schüttelt um und filtrirt die Flüssigkeit ab. Da das Methyloxalat vollständig löslich in Wasser ist, so wird man beim Versetzen des wässerigen Filtrates mit Ammoniak mehr Oxamid erhalten als bei Verwendung einer gleichen Menge reinen Aethyloxalates. Durch eine Reihe von Versuchen lässt sich die Menge des Oxamides bestimmen, welche sich in dem Waschwasser des Aethyloxalates bildet. Für absoluten Alkohol ist das Mittel 6,6 Proc. Für Methyloxalat liegt die Zahl zwischen 14,65 und 15 Proc. der Menge des Methylalkoholes. Wenn man statt reinen Alkoholes nach obigem Vorgange ein Gemisch von Aethylalkohol und Methylalkohol verwendet, dasselbe ätherificirt, mit Wasser ausschüttelt und die wässerige, zuvor filtrirte Lösung mit Ammoniak versetzt, um die Amide zu fällen, so lässt sich der Gehalt an Methylalkohol aus der Menge des gefundenen Oxamides berechnen; für je 1 Proc. Methylalkohol erhält man 0,14 bis 0,15 Proc. mehr als 6,6 Proc.

G. Chancel²⁾ beschreibt Reactionen auf secundäre Alkohole.

B. J. Börrigter³⁾ hat gefunden, dass Aether, welcher nicht trocken und wohl verschlossen aufbewahrt wird, sehr oft Wasserstoffsperoxyd enthält und daher aus Jodkalium Jod ausscheidet. Wahrscheinlich enthält derartige Aether gleichzeitig Aldehyd und färbt dann Aetzkali. Korkverschluss mindert die Ozonbildung, ist daher für Aether dem Glasstopfen vorzuziehen. Aetzkali färbt Alkohol nicht und wird von diesem auch nicht gefärbt, wenn nicht erst der Sauerstoff der Luft seine Wirkung ausüben kann, wodurch dann wahrscheinlich Aldehyd entsteht.

Nach D. Vitali⁴⁾ wird Aether zuweilen mit Petroleumäther verfälscht. Man findet diesen, wenn man den Aether unter Abkühlung mit concentrirter Schwefelsäure mischt, wobei er sich unter Bildung von Aethylschwefelsäure löst, der Petroleumäther aber unangegriffen bleibt. Am zweckmässigsten nimmt man diese Mischung in einem getheilten Reagirglase vor, indem man unter Abkühlen und Umrühren so lange Schwefelsäure zumischt, bis die obenauf schwimmende

1) Génie civ. 5 S. 353.

2) Compt. rend. 100 S. 601.

3) Archiv d. Pharm. 223 S. 532.

4) L'Orosi 1885 S. 8.

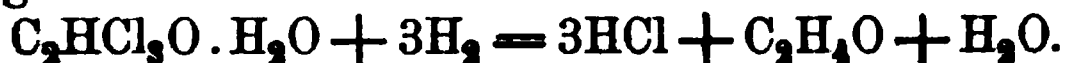
Schicht nicht weiter vermindert wird. Durch Vergleich des Volums der aufschwimmenden Schicht mit dem des ursprünglich angewendeten Aethers kann man die Menge des vorhandenen Petroleumäthers schätzen.

L. M. Norton und C. O. Prescott¹⁾ schliessen aus ihren Versuchen, dass die Aetherbildung mittels Schwefelsäure nur bei Alkoholen, welche höchstens 3 Atome Kohlenstoff enthalten, geschieht. Die Bildung von Aethyläther beginnt schon bei 115 bis 120°, steigt bis 145°, über 160° entwickelt sich bereits Schweflige Säure. Propyläther bildet sich am besten bei 135°.

Squibbs²⁾ prüft Aether durch Schütteln mit Rosanilinacetat; bei Gegenwart von Wasser wird derselbe roth gefärbt. Liefert der wässrige Auszug mit Jod und Alkali Jodoform, so enthält derselbe Alkohol.

Fügt man nach M. Hirschfeld³⁾ zu einer Lösung von Chloralhydrat etwas Calciumsulphydrat, H_2CaS_2 , so entsteht nach Verlauf von $\frac{1}{2}$ Minute eine rothe Färbung, welche bis purpurroth wird; die abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Farbe. Eine schwächere, aber doch sehr deutliche Reaction erhält man, wenn man zu einer Lösung von Chloralhydrat Schwefelwasserstoff und dann Kalkwasser hinzusetzt. Nach Verlauf von etwa einer Minute tritt rosaroth Farbe der Flüssigkeit ein.

Zur Bestimmung von Chloralhydrat reducirt F. W. Short⁴⁾ die mit Essigsäure versetzte Probe mit Zink und titirt mit Silbernitrat:



Nach Gautier⁵⁾ wirkt Chlor auf Chloral unter Bildung von Tetrachlorkohlenstoff ein.

G. Dacomo⁶⁾ bestätigt, dass Jodoform in Gegenwart von Sauerstoff am Sonnenlichte zersetzt wird:



Chloroform zersetzt sich nach J. Regnaud⁷⁾ ebenfalls nur dann am Sonnenlichte, wenn Sauerstoff zugegen ist. Bei Gegenwart von 0,1 Proc. Aethylalkohol oder Toluol ist diese Zersetzung des Chloroforms nur gering.

Nach A. Claus⁸⁾ ist die Herstellung von Propylen durch Erhitzen von Glycerin mit Zinkstaub erst dann vortheilhaft, wenn grössere Mengen, etwa 1 Kilogramm Glycerin mit 2 Kilogramm Zinkstaub gemischt, zur Reaction gebracht werden. Für die Erzielung einer guten Ausbeute kommt es aber auch darauf an, dass das Glycerin genügend concentrirt

1) Amer. Chem. Journ. 6 S. 241.

2) Chemic. News 51 S. 66.

3) Archiv der Pharm. 223 S. 26.

4) Drugg. Circular 1885 S. 69.

5) Compt. rend. 101 S. 1161.

6) Annal. di Chim. 1885 S. 209.

7) Journ. de Pharm. et de Chim. 5 S. 435.

8) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2931.

ist, dass die nöthige Menge Zinkstaub zur Erzeugung eines dicken Breies zugesetzt wird, und dass das Erhitzen, nachdem einmal das erste starke Aufschäumen überwunden ist, möglichst energisch geschieht.

Organische Säuren.

Zur Werthbestimmung des holzessigsauren Calciums¹⁾ fällt A. Blair²⁾ mit einer bekannten Menge Natriumcarbonat filtrirt und titirt den Ueberschuss von Soda mit Schwefelsäure und Phenolphthaleïn zurück.

Bekanntlich wird das Eigengewicht des Essigs durch seine Nebenbestandtheile, deren Menge und Beschaffenheit je nach den verwendeten Rohstoffen sehr verschieden sind, so stark beeinflusst, dass alle sogenannten Essigwagen durchaus trügerische Angaben liefern. Noch weniger brauchbar ist das specifische Gewicht der Essigessenz, da dieselbe bei höheren Gehalten wieder abnimmt. Taylor schlug vor, das Eigengewicht des Essigs vor und nach der Neutralisation mit Kalk zu bestimmen, wobei er als Normal essig solchen bezeichnete, von welchen 100 Theile 14,5 Th. krystallisirtes kohlensaures Natrium sättigen; das Verfahren ist mangelhaft³⁾. — R. Fresenius und Wohl (J. 1879. 932) bestimmten die durch den Essig ausgetriebene Kohlensäure gewichtsanalytisch. Lalieu, Jehn (J. 1877. 810) und Salomon (J. 1880. 439) durch Messen derselben. Völker empfahl, die Stärke des Essigs mit Kalkwasser zu bestimmen. A. Chevallier und Lassaigne neutralisirten den Essig mit trockenem kohlensaurem Natrium, Guibour mit Natriumcarbonatlösung, während Fr. Otto kohlensaures Kalium verwendet oder aber er versetzt in einem passend getheilten Rohre (Acetimeter richtiger Oxy meter) den zu prüfenden Essig mit Ammoniakflüssigkeit bis zur Neutralisation. Letzteres Verfahren wurde von C. Wagenmann u. A. im Wesentlichen beibehalten⁴⁾. P. Bronner (J. 1861. 467) beschreibt die Herstellung der Probelösungen. Die Einwürfe von Nicholson (J. 1856. 275) gegen diese maassanalytische Bestimmung durch Neutralisation mit Alkalien wurden von Fr. Otto (J. 1857. 327), Stein (J. 1859. 459), Taillard (J. 1865. 544) und Merz (J. 1867. 499) beseitigt⁵⁾.

Einen praktisch sehr brauchbaren Apparat zur Gehaltsbestimmung von Essig und Essigessenzen liefern neuerdings Hartmann u. Hauers in Hannover. Eine Kiste enthält eine Flasche mit

1) J. 1866. 480; 1869. 480; 1871. 659; 1874. 785; 1876. 877; 1879. 931; 1884. 453.

2) Amer. Chem. Journ. 7 S. 26.

3) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 12 S. 352; 56 S. 448; 59 S. 237; Jahresber. 1866. 480; 1870. 507.

4) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 257 S. 74.

5) Qualitative Prüfungen des Essigs: J. 1860. 429; 1864. 479; 1873. 656; 1875. 903; 1876. 877; 1877. 810; 1878. 982; 1884. 455.

Normalkallauge, eine solche mit Indicatorflüssigkeit, einen kleinen Stechheber, einen Cylinder mit Milchglasbelag (Fig. 171) als Essigprober und ein Mischgefäß für 50- und 80procentige Essigessenz und 100procentigen Eisessig (Fig. 172), sowie folgende Gebrauchsanweisung: Essig-Prüfung. Man nehme den Cylinder Fig. 171, spüle denselben mit dem zu prüfenden

Essig unter tüchtigem Schütteln 2mal rein und schwenke den Flüssigkeitsrest aus. Sodann giesse man den zu prüfenden Essig ein, bis die Flüssigkeitsoberfläche etwas über dem Nullpunkte steht und ziehe mittels eines Stechhebers so viel Flüssigkeit wieder heraus, bis die obere Linie 0-0 (Fig. 173) der Flüssigkeitsoberfläche mit dem Nullstriche abschneidet. Zu diesem Zwecke tauche man den Stechheber, welchen man vor dem Gebrauche stets einige Male

Fig. 171.

Fig. 172.

Fig. 173.

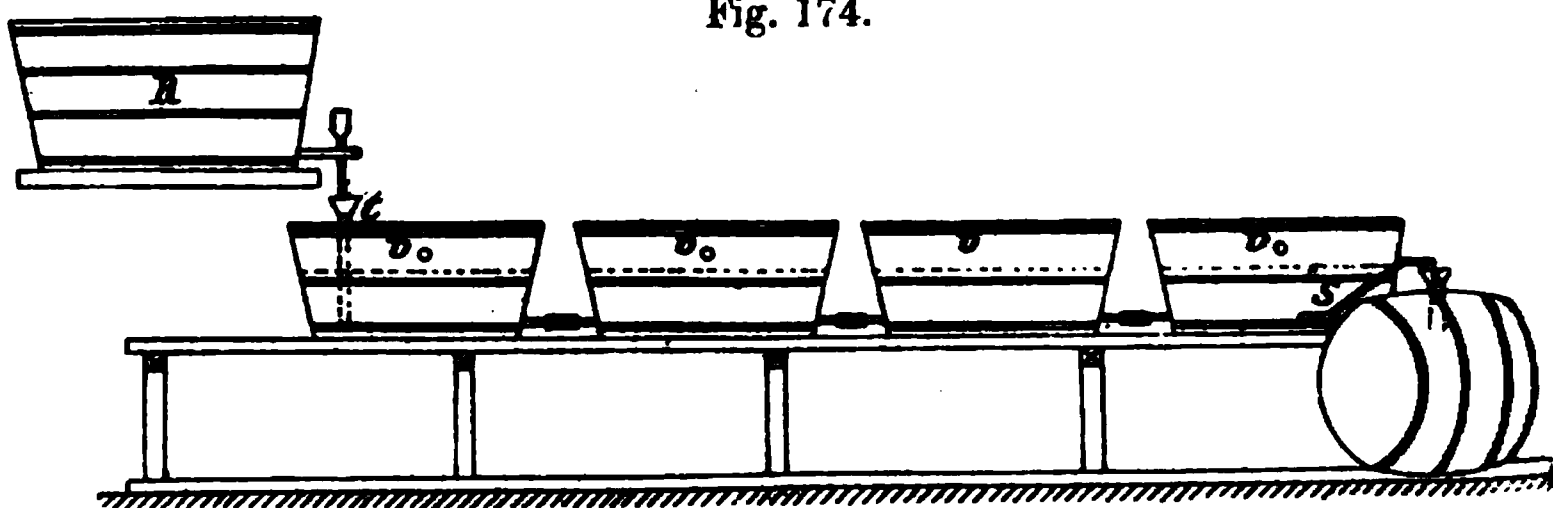


ausschwenken muss, mit seinem spitzen Ende in die Flüssigkeit, schliesse dann seine obere Oeffnung mit dem befeuchteten Zeigefinger und ziehe denselben hoch, bis die Spitze sich eben unterhalb der Oeffnung des Cylinders befindet. Entnahm man zu viel Flüssigkeit, so lasse man durch Lüften des Zeigefingers so viel niedertropfen, bis der Nullpunkt eintritt. Ist dies erreicht, so setze man zwei Tropfen Indicatorflüssigkeit hinzu und giesse aus der des besseren Ausfliessens wegen nicht ganz mit Normallauge gefüllten Gebrauchsflasche vorsichtig so lange ein, bis man bemerkt, dass die in dem Cylinder auftretenden rothen Wolken langsamer verschwinden. Jetzt darf man nur tropfenweise Normallauge zusetzen und muss abwechselnd durch Verschliessen des Cylinders mit dem Daumen und zweimaliges Umkehren seinen Inhalt mischen, um so genau den Sättigungspunkt des Essigs zu erreichen. Man beachte, dass hierbei keine Flüssigkeit wegspritzt. Sobald nach diesem Eintropfen und Umkehren die ganze Flüssigkeit roth bleibt, ist die Sättigung eingetreten. Man setze dann den Cylinder auf eine wagerechte Fläche, lasse denselben 1 Minute ruhig stehen und lese nach der oberen Linie 0-0 der Flüssigkeitsoberfläche die Procente ab, welche angeben, wie viel Gewichtsprocente absoluter Essigsäure ($C_2H_4O_2$ bezieh. $C_4H_4O_4$) der Essig enthält. — Essigessenz-Prüfung. Man nehme das Messgefäß Fig. 172, spüle es mit Wasser 2mal rein und fülle es, je nachdem man 50-, 80- oder 100procentige

Waare zu prüfen hat, oder einen ähnlichen Gehalt vermuthet, bis zu unteren Marke der entsprechenden Procentzahl mit destillirtem oder Regenwasser, so dass, wenn das Messgefäß auf einer wagerechten Tischplatte steht, die obere Linie der Flüssigkeitsoberfläche mit dem Strich zusammenfällt. Zum genauen Einstellen bediene man sich wieder des Stechhebers in der oben angedeuteten Weise. Sodann giesse man die Essigessenz langsam ein, bis der obere Strich erreicht ist, warte mindestens 2 Minuten, bis die augenscheinliche Mischung der Essenz mit dem Wasser beendet ist, und füge, wenn nöthig, noch einige Tropfen Essenz hinzu, bis die oberere Linie der Flüssigkeitsoberfläche mit dem Strich (100 Kubikcentim.) genau zusammenfällt. Man warte wieder 2 Minuten, verschliesse dann das Gefäß mit dem Daumen, kehre um, schüttle es durch und wiederhole dieses Umkehren und Schütteln 2mal. — Auf diese Weise hat man die Essigessenz genau auf das 10fache verdünnt (als z. B. eine 50procentige Essenz auf 5procentigen Essig gebracht) und ist nun in der Lage, das erhaltene Gemisch mit dem Essigprober genau auf dieselbe Weise zu prüfen, wie es oben angegeben ist. Die dabei gefundenen Gehaltsziffer hat man mit 10 zu multipliciren, um den Gehalt der ursprünglich zur Prüfung vorliegenden Essigessenz zu erfahren. (Referent hat sich durch wiederholte Versuche überzeugt, dass man mit diesen Apparaten sehr leicht und schnell bei Essig bis auf etwa 0,1, bei Eisessig bis 1 Proc. genaue Ergebnisse erhält. F.)

Nach R. Hengstenberg in Esslingen (*D. R. P. Nr. 31 363) werden beim sogen. Orleansverfahren verschiedene Fässer oder Bottiche durch Glasröhren und Kautschukschläuche mit einander verbunden. Das erste Fass erhält einen mit langem, unter die Flüssigkeitsoberfläche führendem Rohre versehenen Trichter *t* (Fig. 174), das letzte einen Schwanenhals. Sämmtliche Fässer werden bis ungefähr zur Hälfte

Fig. 174.



mit Essigmischung gefüllt und zwar in steigendem Säuregrade, so dass das 1. Fass etwa 2 Proc., das 2. Fass 3 Proc., das 3. Fass 4 Proc. Säure enthält u. s. f. Knapp oberhalb der Flüssigkeit wird ein Luftloch angebracht. Die Mischung wird nun 3 bis 4 Wochen im warmen Raume sich selbst überlassen; die Oxydation tritt allmählich ein und wird immer lebhafter. Beginnen die auf die Spundlöcher gelegten Glas- oder Schieferplättchen feucht zu werden, so lässt man das Essiggut aus dem Behälter A

tropfenweise durch den Trichter in das 1. Fass fließen. Es tritt eine allgemeine Verschiebung der Flüssigkeit ein und wird dieselbe schliesslich aus dem letzten Fasse durch den mit dem Flüssigkeitsspiegel abschneidenden Schwanenhalse als fertiger Essig ablaufen ¹⁾).

Nach A. Wecker ²⁾ ist zur Herstellung von 10 Liter eines 12proc. Essigs 1 Kubikm. Spahnfüllung im Bildner erforderlich, wenn die Mischung nur einmal durchfliesst.

Heinzelmann ³⁾ fand in einem angenehm riechenden Essig essigsauren Amyläther, welcher anscheinend aus dem Fuselöl haltigen Spiritus entstanden war. Zum Versuch wurde nun rohes Fuselöl, wie man es aus Spiritusraffinerien käuflich erhalten kann, der denaturirten Alkoholmischung zugesetzt und zwar auf je 10 000 Literprocente des dazu verbrauchten Spiritus 1 bis 1,5 Liter Fuselöl. Der von diesen Aufgüssen gebildete Essig mit 7 Proc. Essigsäure hatte nicht mehr den rohen Geruch wie zuvor, sondern schon mehr den eines Lageressigs und nahm später beim Liegen auf Fässern bedeutend an Aroma zu.

Zur Bestimmung der freien Schwefelsäure in Essig werden nach B. Kohnstein ⁴⁾ 100 Kubikcentim. des Speiseessigs mit so viel frisch geglühtem reinem Magnesiumoxyde geschüttelt, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, die Säure also vollständig an Magnesia gebunden erscheint. Ist dies der Fall, so wird filtrirt. 25 bis 30 Kubikcentim. des klaren Filtrates werden in einer Platinschale zur vollständigen Trockne gebracht und geglüht. Magnesiumacetat verwandelt sich beim Glühen in Magnesiumcarbonat, während Magnesiumsulfat unverändert bleibt. Das Glühen soll nicht bei zu hoher Temperatur vorgenommen werden; die Umwandlung des Acetates in Carbonat wird dennoch eine vollständige sein und die theilweise Zersetzung des Sulfates ist dabei verhütet. Der Glührückstand wird nun mit Kohlensäure haltigem Wasser eingedampft, damit das Magnesiumcarbonat pulveriger wird und das Magnesiumsulfat leichter auszuwaschen ist; dann wird mit heissem Wasser digerirt und filtrirt. Das Magnesiumsulfat geht in Lösung, während am Filter Magnesiumcarbonat zurückbleibt. Dieses wird so lange ausgesüsst, bis ein Tropfen des Filtrates keine Schwefelsäurereaction mehr zeigt. Bestimmt man nun im Filtrate, nachdem etwa vorhandener Kalk ausgefällt wurde, die Magnesia als Magnesiapyrophosphat, so kann man die Menge der im Essig enthaltenen freien Schwefelsäure berechnen. Neben Alkalisulfaten und Kalksalzen kommen im Essig geringe Mengen Magnesiasalze vor, welche die Endzahlen, wenn auch sehr unbedeutend, beeinträchtigen können. Um diesen kleinen Fehler zu beseitigen, ist es angezeigt, 100 Kubikcentim. des zu untersuchenden Essigs einzuäschern, die Asche in Salzsäure aufzunehmen, den

1) Vgl. J. 1868. 578; 1870. 504; 1873. 655; 1874. 772; 1879. 929; 1880. 434; 1881. 398; 1882. 505; 1883. 481; 1884. 451; Dingl. polyt. Journ. 258 S. *27.

2) Techniker 1885 S. *223.

3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 1040.

4) Dingl. polyt. Journ. 256 S. 129.

Kalk abzuscheiden, im Filtrate die Magnesia zu bestimmen und vom gefundenen Ergebnisse in Abrechnung zu bringen.

Zur Herstellung von Essigsäureanhydrid werden nach Angabe der Chemischen Fabrik vormals Hoffmann u. Schöten sack in Ludwigshafen (D. R. P. Nr. 29 669) in einem mit Rührwerk versehenen gusseisernen Doppelkessel 250 Kilogr. sorgfältig entwässertes essigsaures Natrium zu einem staubförmigen Pulver gerührt; dann bringt man die Temperatur im Doppelkessel auf 140° und leitet zugleich einen starken Strom reines Chlorkohlenoxyd ein. Es destillirt ein in Folge seines Gehaltes an Chlorkohlenoxyd die Schleimhäute heftig angreifendes Oel über, welches durch eine gute Kühlung niedergeschlagen wird. Das Rohprodukt (150 Kilogr.) wird der fraktionirten Destillation unterworfen und sind daraus 100 Kilogr. ziemlich reines Anhydrid zu gewinnen. Es ist besonders zu beachten, dass die angegebene Temperatur nicht überschritten wird, da sich sonst leicht beträchtliche Mengen Aceton bilden, welche sich kaum ganz von dem Anhydrid abscheiden lassen. — Zur Herstellung von Propionsäureanhydrid wird in entsprechender Weise propionsaures Natrium bei 170° mit Chlorkohlenoxyd behandelt. Das Destillat besteht aus einem Gemenge von Propionsäureanhydrid und -Chlorid, welche durch fractionirte Destillation getrennt werden; das Chlorid ist offenbar in Folge secundärer Umsetzung des Anhydrids mit Phosgen entstanden: $(C_3H_7CO)_2O + COCl_2 = CO_2 + 2C_3H_7COCl$; es kann durch Kochen mit Propionsäure wieder in das Anhydrid verwandelt werden. — Die Darstellung von Buttersäureanhydrid erfolgt wie die des Essigsäureanhydrids bei einer Temperatur von 200° ; auch hierbei tritt ein Gemenge von Anhydrid und Chlorid auf, welche leicht durch fractionirte Destillation getrennt werden konnten; beim Destilliren über buttersaures Natron liefert das Rohprodukt von Chlorid freies Buttersäureanhydrid. — Ebenso gelingt die Darstellung von Benzoësäureanhydrid im Gemenge mit Benzoylchlorid beim Ueberleiten von Phosgen über benzoësaures Natron, welches auf 360° erhitzt wird. Beim Destilliren geht der grössere Theil des Rohproduktes bei 198° über, der kleinere bei 360° ; das erste Produkt bleibt flüssig und erweist sich als Benzoylchlorid; das letztere erstarrt zu einer bei 40° schmelzenden krystallinischen Masse, zu Benzoësäureanhydrid.

Zur Herstellung von Milchsäure werden nach T. S. Newall in Boston (Engl. P. 1883 Nr. 5780) stärkehaltige Stoffe mit Wasser auf 40 bis 45° erwärmt, dann wird in bekannter Weise nach Zusatz von Milchsäureferment und Kreide der Gährung überlassen. Die Bildung von Buttersäure soll durch Vermeidung jeder Bewegung der Flüssigkeit vermieden werden. Die Milchsäure soll mit 25 Proc. Oxalsäure gemischt als Beize in der Färberei verwendet werden.

Zur Reinigung von Milchsäure soll dieselbe nach Ch. N. Waite (Amer. P. Nr. 321 925) im Wasserdampfstrom destillirt werden.

E. Schaal in Stuttgart (*D. R. P. Nr. 32 705) will Erdöl und

sonstige Kohlenwasserstoffe dadurch in Säuren überführen, dass er sie in Gegenwart von alkalisch reagirenden Stoffen mit einem Luftstrome behandelt. Die zwischen 150 und 400° siedenden Kohlenwasserstoffe werden z. B. mit einigen Procent einer fein gepulverten Mischung von Kalk und Aetznatron in einem mit Rückflusskühler versehenen Kessel zum Sieden erhitzt, dann wird ein Strom Luft oder Sauerstoff hindurchgeblasen. Nach und nach wird weiteres Alkali hinzugesetzt und die gebildete Seife ausgeschöpft. Derselbe Zweck soll dadurch erreicht werden, dass man die Kohlenwasserstoffe mit ungefähr 20 Proc. der kaustischen oder kohlensauren Alkalien, Erdalkalien oder sonst alkalischen Gemischen, zuweilen in Verbindung mit Sauerstoffüberträgern, wie Kupfersalzen o. dgl., und mit Bimsstein, Infusorienerde, Kochsalz, Glaubersalz o. dgl., fein vertheilt, so dass man eben noch ein trockenes Pulver erhält und längere Zeit mit der Luft in innigste Berührung bringt. Manche Kohlenwasserstoffe oxydiren sich mit Chlorkalk angeblich sehr leicht, andere gar nicht. Wird der zugesetzte Chlorkalk nicht vollständig verbraucht, was man mit Indigo erkennt, so setzt man noch etwas Kohlenwasserstoff zu und erwärmt einige Zeit auf 130 bis 200°. Man entfernt nun den Kalk durch Salzsäure, zieht die gebildeten Säuren mit Alkalien aus und schmilzt das zurückbleibende Oelgemisch am besten einige Stunden mit ungefähr 50 Proc. Aetznatron bei annähernd 200 bis 300°. Es werden hierbei noch ziemliche Mengen Zwischenprodukte in Säuren übergeführt. In entsprechender Weise soll die Oxydation auch durch Salpetersäure ausgeführt werden. Die gebildeten Fettsäuren können durch Destillation unter Druckverminderung getrennt werden. Angeblich liefern die flüchtigsten Säuren mit Methyl-, Aethyl-, Butyl-, Amylalkohol für Parfümeriezwecke brauchbare wohlriechende Aether; die nächstfolgenden bilden mit Aethylalkohol und Glycerin den natürlichen Oelen ähnliche Verbindungen, welche Rüböl ersetzen können und, gemischt mit den Säuren, selbst sich als Tournanteöl verwenden lassen. Die höchst siedenden Säuren, welche der Oelsäure ähnlich sind, sollen vorzügliche Seifen liefern und die Aethyl-, Glycerin- und Zuckeräther sich wie natürliche Oele und Fette verhalten. Auch die Sulfoverbindungen dieser Säuren, welche durch gelindes Erwärmen mit halben bis gleichen Theilen Schwefelsäure, Waschen mit Wasser u. s. w. erhalten werden, sollen wie Türkischrothöl in der Färberei verwendbar sein. (Erfolg bleibt abzuwarten.)

Zum Reinigen von Weinstein werden nach F. Dietrich in München (D. R. P. Nr. 29 769) Eisen- und Thonerde aus der Rohweinsteinlösung kochend heiss mittels Phosphorsäure gefällt. Die wieder zu verwendenden kalten Mutterlaugen werden durch Zusatz von gelbem Blutlaugensalz gereinigt.

Die Weinsteinindustrie in Italien bespricht G. Kämmerer¹⁾; dieselbe steht im Allgemeinen auf einer niedrigen Stufe. —

1) Chem. Zeit. 1885 S. 248 u. 940.

Bei der Bestimmung der Weinsäure nach Weigert (vgl. J 1884. 456) ist ein längeres Erhitzen der Probe mit Kaliumcarbonat erforderlich. Als Waschwasser des Niederschlages verwendet man passend die von Warrington empfohlene 5proc., mit Kaliumbitartrat gesättigte Chlorkaliumlösung. — Will man sich Rechenschaft darüber geben, wie viel von der auf obige Weise gefundenen Gesamtsäure an Kali gebunden in Form von Bitartrat vorhanden ist, so titirt man bis jetzt immer noch fast überall einfach eine Probe mit $\frac{1}{2}$ -Normalnatron und berechnet für jedes Kubikcentimeter davon 0,094 Grm. $C_4H_5KO_4$ oder 0,075 Grm. Weinsäure, oder man verbrennt im Platintiegel bei schwacher Rothglut, laugt mit Wasser aus, titirt das K_2CO_3 auf gebräuchliche Weise und berechnet aus der gefundenen Potasche der Weinstein. Diese indirekten Methoden geben nur bei reiner Waare genaue Resultate, sonst aber zu hohe, weil in Hefe, Rohweinstein und Rückständen (Sablons) andere Säuren nie fehlen, welche, wie auch die sauren Phosphate, auf diese Weise als Weinstein in Rechnung gebracht werden, oder zu niedrige, weil fast immer Kalkcarbonat in der Hefe vorhanden ist, das einen Theil der Acidität derselben abstumpft. Beim Verbrennen bekommt man leicht zu niedrige Resultate, weil sehr oft mehr oder weniger Gyps im Weinstein und in der Hefe sich vorfindet, der mit dem Kalicarbonat sich in Kalisulfat umsetzt, so dass ein Theil des ursprünglich an Weinsäure gebundenen Kalis für die alkalimetrische Bestimmung, aus der man das vorhandene Kalibitartrat berechnet, verloren geht. — Bessere, wenigstens befriedigende Resultate, auch bei Gegenwart von Gyps- und Kalkcarbonaten, erhält man, wenn man mit Natronlauge neutralisirt und das Kalibitartrat mit Essigsäure und Alkohol wieder niederschlägt. Man verfährt dabei zweckmässig auf folgende Weise: 2 Grm. des Musters werden in der Kälte (damit das Bitartrat nicht lösend auf die allfällig vorhandenen Carbonate einwirkt) mit NaOH neutralisirt, auf 101 Kubikcentim. gebracht und filtrirt. 50 Kubikcentim. vom Filtrat, entsprechend 1 Grm. Substanz, werden, wie bei der Bestimmung der Gesamtsäure, eingedampft, mit Essigsäure und Alkohol zer setzt, mit 5proc. mit Bitartrat gesättigter Chlorkaliumlösung ausgewaschen und mit $\frac{1}{2}$ -Normalnatronlauge titirt. 1 Kubikcentim. hiervon zeigt 0,094 Grm. Weinstein an. Diese direkte Methode ist sehr einfach leicht und rasch ausführbar und zu empfehlen. Man hat dann nur noch die an Kali gebundene Säure von der Gesamtsäure abzuziehen und für je 75 Th. des Restes 130 Th. Kalktartrat in Rechnung zu bringen, um auch den Gehalt an diesem zu kennen.

Zur Bestimmung des sauren weinsauren Kaliums ist nach F. Klein ¹⁾ die Titriranalyse allerorten noch beim Weinsteinhandel im Gebrauche, vorherrschend in Deutschland, Oesterreich, Toscana und Spanien. Die Pfannenanalyse findet Anwendung bei den Abmachungen für französische Rechnung, sei es in Frankreich, Italien

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 379.

oder Spanien. Die dritte und vierte, die Gesamtsäure- und die Bitartrat-Analyse haben ihren Sitz in Sicilien. — Bekanntlich sind in allen weinsäurehaltigen Rohmaterialien noch anderweitige sauer reagirende Substanzen vorhanden. Da bei der Titriranalyse die Gesammtheit dieser sauren Stoffe gemessen und als Weinstein in Rechnung gebracht wird, so lässt diese Methode den Gehalt an saurem weinsaurem Kalium immer zu hoch erscheinen. Der immer gegenwärtige weinsaure Kalk findet dagegen keine Berücksichtigung. Für sich angewandt, ist diese Bestimmungsart nicht nur völlig werthlos, da sie weder beim Einkaufe noch bei der technischen Verarbeitung die beabsichtigten Aufklärungen liefert; sie ist ausserdem nicht ungefährlich, da auf Basis derselben mehrere raffinierte Betrugsarten gegründet worden sind, so die Fälschung der Weinsteine mit sauren schwefelsauren Alkalien und mit saurem oxalsaurem Kalium. — Zur Ausführung der Pfannenanalyse werden 50 Grm. des grob gemahlenen Weinsteins 10 Minuten lang mit 1 Liter Wasser gekocht, die Lösung wird dann sofort abgeschüttet (wobei alle unlöslichen Stoffe am Boden zurückbleiben) und darauf 12 Stunden bei normaler Temperatur der Krystallisation überlassen. Darauf wäscht man die Krystalle mit kaltem Wasser aus, schüttet das Waschwasser behutsam ab und lässt trocknen. Die vorgefundene Anzahl Gramme, multiplicirt mit 2, zuzüglich 10 Grade, welche man als im Waschwasser verloren rechnet, geben den Gradgehalt der Waare nach französischem System, so benannt, weil alle französischen Käufer bloss auf diese Analyse hin kaufen. — Die Gesamtsäurebestimmung nach Warington wird passend in folgender Weise ausgeführt: Von der zu untersuchenden Probe wird so viel abgewogen, dass etwa 1,8 bis 2,2 Grm. saures weinsaures Kalium vorhanden sind. Es wird genau neutralisirt (titirt), mit 3 Grm. Kaliumoxalat versetzt, auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt, nach dem Erkalten filtrirt und ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden bis auf etwa 40 Kubikcentim. eingedampft, nach dem Erkalten mit 5 Grm. Chlorkalium und 3 Kubikcentim. einer 50proc. Lösung von Citronensäure vermischt und entweder 15 Minuten lang stark gerührt oder über Nacht stehen lassen. Es wird abfiltrirt und mit einer 10proc. Chlorkaliumlösung, die vorher bei gewöhnlicher Temperatur mit reinem Weinstein gesättigt worden war, so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrates auf einem breiten Streifen Lackmuspapier dieselbe Röthung hervorbringt, wie ein Tropfen der Auswaschflüssigkeit selbst. Darauf wird der Niederschlag sammt Filter vom Trichter genommen, in die Schale gebracht und mit Halbnormal-Kali- oder -Natronlauge titirt. Die Resultate fallen zufriedenstellend aus. — Die Bitartratanalyse ist ausserordentlich wichtig für den Producenten von weinsäurehaltigem Rohmaterial, welcher sein Produkt danach classificiren muss; denn von zwei Waarenposten, welche gleichen Gehalt an Gesamtsäure zeigen, erzielt immer derjenige einen höheren Preis, welcher im Verhältnisse zu einer gewissen Menge von Kaliumbitartrat nur wenig Calciumtartrat enthält. Dies gilt namentlich von den Weinhefen; solche

von überwiegendem Gehalte an Calciumtartrat bilden die Klasse der sogenannten Weinsäureweihen und werden nach der Gesamtsäureanalyse verkauft; solche dagegen mit vorwiegendem Gehalte an Kaliumbitartrat zählen zu den Bitartrathen und werden nach der Bitartratanalyse verkauft. Bei der Analyse wird der gefällte Weinstein mit der bitartrathaltigen Chlorkaliumlösung ausgewaschen und mit Halbnormalkali und Phenolphthalein titriert. Man nimmt so viel des zu untersuchenden Materials, dass darin etwa 1,8 bis 2,2 Grm. Kaliumbitartrat enthalten sind; eine Titration gibt darüber Aufschluss. Das Abgewogene wird mit einer hinreichenden Menge destillirten Wassers ausgekocht, nach dem Absitzenlassen des Satzes (3 Minuten genügen meistens) durch ein gnetztes Filter abgegossen und dieses 5 Mal ausgeführt. Schliesslich wird der Satz mit heissem Wasser auf das Filter gespült und völlig mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis weder ein Tropfen des Ablaufenden, noch der freie Rand des Filters Lackmuspapier röthet. — Wird von dem Ergebnisse der Titriranalyse a) dasjenige der Bitartratanalyse c) abgezogen, so erhält man die Zahl des scheinbaren Weinstein, d. h. die Summe aller anderweitigen sauren Stoffe in Weinsteinprocenten ausgedrückt. Wird von dem Ergebnisse der Gesamtsäureanalyse b) dasjenige der Bitartratanalyse c) abgezogen, so ergibt sich die Zahl der vorhandenen Procente an trockenem weinsaurem Calcium, da Weinstein und weinsaurer Kalk das gleiche Moleculargewicht besitzen. Daraus lässt sich auf bekannte Weise das krystallisirte weinsaure Calcium berechnen. — Eine italienische Weinhefe hatte z. B. ergeben:

a) nach der Titriranalyse	35,20 Proc. Weinstein
b) nach der Gesamtsäureanalyse	36,08
c) nach der Bitartratanalyse	29,60

daraus berechnet sich

a—c (35,20—29,60) scheinbarer Weinstein	5,60 Proc.
b—c (36,08—29,60) wasserfreier weinsaurer Kalk	6,48
entsprechend krystallisirtem weinsaurem Kalke	8,96
c wirklicher Weinstein	29,60

Eine Anzahl Analysen ergab:

	scheinbarer Weinstein Proc.	weinsaures Calcium Proc.	wirklicher Weinstein Proc.
Moselweinstein (Tresterweinstein)	1,46	6,80	84,55
Moselweinstein (Tresterschlamme)	2,00	—	81,90
Rheinischer Tresterweinstein	3,13	13,91	64,74
Canarischer Weinstein	1,79	43,36	17,08
Sicilianische Weinhefe	6,60	10,03	27,87
Toscanische „	6,67	9,39	27,87
Ungarische „	7,61	2,24	25,65

V. Adler in Wien (*D. R. P. Nr. 32 334) hat sein Verfahren zur Fabrikation von Cyanverbindungen (vgl. J. 1884. 472) verbessert. Darnach sind in den Wänden des Ofenschachtes noch ab- und einwärts gerichtete Kanäle angebracht, welche zur Einführung des Stick-

gases unter Druck dienen, welch letzteres abwechselnd in den mit Ziegel-
gittern ausgefütterten, auf beiden Seiten des Schachtes befindlichen Kam-
mern überhitzt wird. Die Heizkammern werden abwechselnd durch
Generatorfeuerung oder auch durch Rostfeuerung erhitzt. (Diese synthe-
tischen Cyandarstellungen haben bis jetzt wenig Erfolg.)

Nach A. Sternberg in Breslau (D. R. P. Nr. 32 892) gibt die
Rhodangruppe CNS ihren Schwefel leicht an ein Metall ab, wenn es
gleichzeitig Ferrocyanverbindungen bilden kann. Man bringt
das zu verarbeitende Rhodansalz in wässriger Lösung gemengt mit dem
doppelten Gewichte der zur Bildung von Schwefeleisen als nöthig be-
rechneten Eisenfeile, sowie mit der doppelten Menge des zur Bildung von
Ferrocyan nothwendigen frisch gefällten Eisenoxydulhydrates in einen
womöglich mit Rührwerk versehenen Druckkessel. Derselbe wird ver-
schlossen und unter zeitweiligem Umrühren einer Temperatur von 110
bis 120° ausgesetzt. Je concentrirter die Lösung des Rhodansalzes ist,
desto schneller geht die Reaction vor sich. Nach 12 Stunden sind etwa
80 Proc. des Rhodansalzes in Berlinerblau und Ferrocyananzalz über-
gegangen. Die wässrige Lösung, in welcher noch etwa 10 Proc. Rhodan-
und Ferrocyananzalz enthalten ist, wird abfiltrirt und tritt bei einer neuen
Verarbeitung von Rhodansalz als Lösungsmittel an Stelle des Wassers,
um so noch einmal verarbeitet zu werden. Die nach dem Filtriren
zurückgebliebene Masse, welche aus einem Gemenge von Eisen, Eisen-
oxydverbindungen, Schwefeleisen und Berlinerblau besteht, ist in ihrer
Zusammensetzung einer in Bezug auf Berlinerblau sehr hochprocentigen
ausgenutzten Gasreinigungsmasse gleich. Gasreinigungsmasse
kann man mit etwas Eisenfeile mengen und mit einer wässrigen Lösung
von Eisenvitriol begiessen. Beim Ausbreiten und Umschaufeln an der
Luft findet dann die Umsetzung des Rhodansalzes und des Eisenvitriols
in schwefelsaures Salz und Berlinerblau statt und ist in einigen Tagen
vollendet. Hat man Gasreinigungsmasse so behandelt, so kann dieselbe
wieder zur Gasreinigung benutzt und das Verfahren so oft wiederholt
werden, bis der Gehalt an Berlinerblau genügt, um die Masse nach den
bekannten Verfahren auf Ferrocyanverbindungen zu verarbeiten. — Er-
hitzt man ferner Rhodansalzlösungen mit sehr fein vertheiltem Eisen
mehrere Stunden auf 120 bis 140°, so geht ein grosser Theil der Rhodan-
verbindungen in unlösliche Cyaneisenverbindungen über. Nachdem die
unveränderte Rhodansalzlösung abfiltrirt ist, wird der Niederschlag,
welcher aus Eisen, Schwefeleisen und Cyaneisen besteht, mit Potasche
gekocht. Das Cyaneisen wird dadurch in Blutlaugensalz übergeführt
und abfiltrirt.

Nach einem fernerem Vorschlage (D. R. P. Nr. 33 936) werden die
Gasreinigungsmassen zunächst zur Gewinnung der Ammoniaksalze mit
warmem Wasser von etwa 60° ausgelaugt, bis schwefelsaure und Rhodan-
salze im Waschwasser nicht mehr nachweisbar sind. Hierauf wird die
Masse mit der drei- bis fünffachen theoretisch nothwendigen Menge
wässrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Die

hierdurch erhaltene Lösung von Ferrocyanammonium kann in bekannte Weise auf Berlinerblau oder gelbes Blutlaugensalz verarbeitet werden.

Wenn man Citronensäure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entsteht nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning in Höchst am Main (D. R. P. Nr. 32 245) Acetondicarbonsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{COH} \cdot \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})$. Man erhitzt entwässerte Citronensäure mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade so lange, als Kohlenoxyd entweicht. Nun wird rasch abgekühlt und unter Kühlung 2,5 Th. Wasser zugesetzt. Die Acetondicarbonsäure krystallisirt theilweise aus, der Rest kann aus der Flüssigkeit nach den gewöhnlichen Methoden abgeschieden werden. — Die Darstellung von Acetondicarbonsäureestern geschieht am besten durch Behandlung der aus Citronensäure gewonnenen Acetondicarbonsäure mit Alkoholen (Methyl-, Aethyl-, Amyl- u. s. w. Alkohol) bei Gegenwart starker Säuren, z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, und Ausschütteln der mit Wasser verdünnten Esterlösungen mit Aether. Z. B. lässt sich der Acetondicarbonsäureäthylester gewinnen durch Eingiessen der Reaktionsmasse von Citronensäure mit concentrirter Schwefelsäure in absoluten Alkohol unter guter Kühlung. Nach 12stündigem Stehenlassen wird mit Wasser verdünnt und der gebildete Aethylester mit Aether ausgezogen. Nach Waschen und Trocknen des Esters hinterbleibt der Acetondicarbonsäureester als schwach gefärbtes Oel. Dasselbe ist destillirbar unter theilweiser Zersetzung. Durch Behandlung des Acetondicarbonsäureesters (Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl- u. s. w. Ester) mit Säuren im Verhältnisse gleicher Moleküle oder mit Alkalien im gleichem Verhältnisse entsteht unter Verseifung einer CO_2X -Gruppe, worin X ein Alkyl bedeutet, und unter Abspaltung von Kohlensäure Acetessigäther (Acetonmonocarbonsäureester). Weiter entstehen diese Aether auch beim Eingiessen der Reaktionsmasse von Citronensäure und concentrirter Schwefelsäure in warme Alkohole, z. B. Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol.

Alkaloide u. dgl.

Nach K. F. Mandelin¹⁾ wird reines Aconitin von concentrirter Schwefelsäure farblos gelöst; auf Zusatz von wenig Zucker darf keine Rothfärbung eintreten. Das sogen. Japaconitin ist, wie das Aconitin Benzoylaconin, der wirksamste Bestandtheil von Aconitum Napellus, während die Wurzeln von Aconitum ferox das Pseudaconitin oder Veratroylaconin enthalten. Beide sind die stärksten aller bis jetzt bekannten Gifte, da schon 3 Milligrm. einen Menschen tödten. Das im Handel vorkommende Aconitin ist entweder Benzoylaconin oder Veratroylaconin in grösserer oder geringerer Reinheit; die deutschen un-

1) Archiv d. Pharm. 223 S. 97 u. 161.

französischen Präparate sind Benzoylaconin, die englischen, speciell dasjenige von Morson, Veratroylaconin. Die Ursache der Wirkungsunterschiede der Handels-Aconitine besteht hauptsächlich in dem grösseren oder geringeren Gehalte derselben an ihren alkaloidischen Spaltungsprodukten, Aconin bezieh. Pseudaconin. — H. Hager¹⁾ macht Bemerkungen über das krystallisirte Aconitin.

P. C. Plugge²⁾ hat Andromedotoxin in verschiedenen Ericaceen nachgewiesen.

Apomorphinlösungen werden nach Bernbeck³⁾ durch geringe Spuren von Ammoniak grün.

Arbutin $C_{25}H_{34}O_{14}$ ist nach G. Vulpinus⁴⁾ ein neben Gerbsäure, Gallussäure, Urson, Harz, Gummi und Chlorophyll in *Arbutus Uva Ursi* L. vorkommendes, aber auch in den Blättern von *Pyrola umbellata*, *Chimaphila maculata*, *Pyrola rotundifolia*, *Pyrola chlorantha* und *Pyrola elliptica* nachgewiesenes Glycosid, welches meist von Methylarbutin begleitet ist. Man gewinnt dasselbe durch Fällen des heiss bereiteten wässerigen Auszugs der Blätter von *Uvae Ursi* mit Bleizucker, Behandeln des farblosen Filtrates mit Schwefelwasserstoff und rasches Einengen der filtrirten Flüssigkeit, welche, wenn hinreichend concentrirt, beim Erkalten eine krystallinische, als Arbutose bezeichnete Masse ausscheidet. Diese besteht aus etwa 10 Proc. Wasser, 35 Proc. Glykose und 55 Proc. Arbutin, welches man durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle rein gewinnt. So stellt es farblose, glänzende, um einen warzenförmigen Mittelpunkt strahlenartig gruppirte Nadeln dar. — Vacciniin ist nach Claassen⁵⁾ identisch mit Arbutin.

Die Reaction zwischen Asparagin und Jodmethyl bespricht A. Michael⁶⁾.

Da 1 Kilogrm. Asparaginsäure 450 Mark, 1 Kilogrm. Asparagin aber nur 60 Mark kostet, so verdient folgendes Verfahren von H. Schiff⁷⁾ zur Herstellung von Asparaginsäure Beachtung. Zunächst wird eine Salzsäure durch Verdünnen hergestellt, welche in 1 Liter 119.25 Grm. Chlorwasserstoff enthält und eine derselben entsprechende Ammoniakflüssigkeit mit 55.54 Grm. Ammoniak in 1 Liter, so dass sich gleiche Maasstheile derselben genau sättigen. Je 100 Grm. gepulvertes Asparagin werden in einem Kolben mit 408 Kubikcentim. dieser Salzsäure übergossen, am Rückflusskühler allmählich zum Kochen erhitzt und 2 bis 3 Stunden im Kochen erhalten. Bei den ersten Versuchen ergab vorgelegte Lackmuslösung, dass keine Salzsäure entwich. In der That wird sogleich die Hälfte der Salzsäure zur Bildung von salzsaurem Asparagin verbraucht

1) Pharm. Centralh. 1885 S. 54 u. 129.

2) Archiv der Pharm. 223 S. 905.

3) Pharm. Zeit. 30 S. 874.

4) Archiv der Pharm. 223 S. 432.

5) Amer. Journ. of Pharm. 1885 S. 7.

6) Amer. Chem. Journ. 6 S. 419.

7) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2929.

und hierdurch die Lösung des Asparagins wesentlich beschleunigt. Das zweite Molekül Salzsäure gelangt aber ebenfalls rasch zur Wirkung, so dass von der sehr verdünnt gewordenen Salzsäure nichts entweichen kann. In die abgekühlte Flüssigkeit lässt man unter Umschütteln 20 Kubikcentim. obiger Ammoniakflüssigkeit einfließen. Im Verlaufe mehrerer Stunden scheidet sich dann die Asparaginsäure in farblosen Kryställchen ab. Man sammelt mittels der Pumpe, saugt die Mutterlauge möglichst ab, wäscht mit einer geringen Menge kalten Wassers nach und krystallisirt ein Mal aus der geringsten Menge kochenden Wassers um. Aus 100 Th. krystallisirten Asparagins erhält man in dieser Weise 8 bis 82 Th. Asparaginsäure, also mindestens 90 Procent der theoretischen Menge. In einem Tage können so mehrere Kilogramm Asparaginsäure bereitet werden. Als Nebenprodukt erhält man reinen Salmiak.

Einige neue Bestandtheile von *Atropa Belladonna* untersucht H. Kunz¹⁾.

Berberin wird von J. U. Lloyd²⁾ besprochen. Brucin und dessen Oxydation bespricht A. Hanssen³⁾.

Coffein und dessen Spaltungsprodukte wurden eingehend von E. Schmidt⁴⁾ untersucht (J. 1884. 477).

Zur Herstellung des Alkaloides aus *Cannabis indica* fällt Denzel⁵⁾ den Auszug mit Bleiessig aus und filtrirt. Nach Entfernung des in Lösung befindlichen Bleies setzt er Kaliumquecksilberjodid zu, welches einen hellgelben Niederschlag erzeugt. Derselbe wird abfiltrirt, gewaschen und in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Entfernung des Schwefelquecksilbers und des Schwefelwasserstoffes wird die Jodwasserstoffsäure durch schwefelsaures Silber entfernt. Nach Ausfällung des überschüssigen Silbers mittels Schwefelwasserstoffs wird die Flüssigkeit zum Syrup eingedampft und dann mit absolutem Alkohol versetzt, welches das Alkaloidsalz leicht aufnimmt. Die weingeistige Alkaloidlösung wird in eine wässrige übergeführt und die Schwefelsäure mit Barythydrat entfernt. Der gelöste Baryt wird durch Kohlensäure gefällt und die erhaltene Alkaloidlösung mit Schwefelsäure neutralisirt und zur Krystallisation gebracht.

Chinaalkaloide. Nach P. Giacosa in Turin (Engl. P. 1885 Nr. 1472) enthalten die Blumen und Samen verschiedener *Artemisia* arten Chinin (oder Santonin?).

J. Shimoyama⁶⁾ findet, dass die von de Vrij empfohlene Vorschrift zur quantitativen Bestimmung des Chinins neben anderen Chinaalkaloiden, nach welcher man das Alkaloidgemisch in 20facher Menge des 1,6 Proc. Schwefelsäure enthaltenden Weingeistes

1) Archiv der Pharm. 223 S. 721.

2) Drugg. Circ. 29 S. 2; Archiv der Pharm. 223 S. 550.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 777.

4) Liebig's Annal. 228 S. 141.

5) Pharm. Centralh. 1885 S. 134 u. 540.

6) Archiv der Pharm. 223 S. 81 u. 209.

löst und dann mit 30facher Menge reinem Weingeistes versetzt, die beste ist. Der nachherige Zusatz der 30fachen Menge Weingeist scheint nothwendig zu sein, um der Fällung von Cinchonidinherapathit vorzubeugen. De Vrij's Methode ist nur dann brauchbar, wenn der Chiningehalt in einer Alkaloidmischung über 30 Proc. beträgt und man eine für alle Fälle brauchbare Correctur finden könnte. Letzteres ist aber unmöglich, deshalb ist de Vrij's Methode zu verwerfen. C. Hielbig's Vorschrift zur Trennung des Chinins vom Cinchonidin ist unbrauchbar. Nach dieser Vorschrift ist die Verdünnung nicht hinreichend, um Cinchonidinherapathit in Lösung zu halten. Diese Vorschrift ist aber brauchbar in den Fällen, wo es sich darum handelt, in einer Lösung, die neben indifferenten Stoffen keine andern Alkaloide als Chinin enthält, dieses letztere quantitativ zu bestimmen. Im Gegensatze zu Christensen ergibt sich, dass sich bei der Fällung in der Wärme unter Zusatz von überschüssigem Reagens kein Chininperjodsulfat bildet. Der in der Kälte auftretende Chininherapathit ist amorph und leichter löslich, als der krystallisirte. Alle Bemühungen, Chinin neben Cinchonidin als Herapathit quantitativ zu bestimmen, müssen daran scheitern, dass bei irgend erheblichen Mengen von Cinchonidin dieses zum Theil mitfällt.

Während nach A. R. Haslam¹⁾ Chinin schon unter 100° durch Kalk zersetzt werden soll, wird dieses von F. W. Passmore²⁾ bestritten.

W. Koppeschaar³⁾ empfiehlt die Gehaltsbestimmung des schwefelsauren Chinins durch Polarisation.

O. Hesse⁴⁾ hat zur Untersuchung des sogen. Fettes oder Wachses der Chinarinden letztere mit Petroläther ausgezogen, wodurch er wesentlich krystallisirbare Stoffe erhielt. Die Untersuchung ergab, dass die Chinarinden in wechselnder Menge drei isomere Stoffe von der Formel $C_{30}H_{34}O$ enthalten, von welchem der eine, das Cupreol, vorzugsweise in den Cuprearinden angetroffen wird, ein anderer dagegen, das Cinchol, nur in den echten Chinarinden und zwar in allen, während das Vorkommen des Quebrachols nur in den Ledgerianarinden festgestellt werden konnte. Alle drei gehören zu der Klasse der Cholesterine. — Wird die Lösung, welche bei Anwendung von überschüssiger Kalkmilch auf Opium bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, mit Essigsäure schwach übersättigt und dann auf etwa das Gleiche des angewendeten Opiums abgedampft, wobei darauf zu achten ist, dass die Lösung stets sauer reagirt, so scheidet sich nach Hesse eine braune flockige Masse ab, welche ein Gemenge von Opionin, Gyps und anderen Substanzen ist. Ammoniak entzieht diesem Gemische das Opionin, welches alsdann aus der klar filtrirten Lösung durch Salzsäure oder Essigsäure abgeschieden werden kann. Durch wiederholte Behandlung desselben mit Aether oder Alkohol und etwas Thierkohle wird es farblos und rein erhalten. Das Opionin bildet

1) Chemic. News 52 S. *97.

2) Pharm. Journ. 3 S. 929.

3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 362; Pharm. Journ. 3 S. 809.

4) Liebig's Annal. 228 S. 288; 230 S. 55.

kleine Nadeln, welche unter Braunfärbung bei 227° schmelzen. Hesse beschreibt dann eingehend die Eigenschaften des Cupreïns $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 2H_2O$.

Paul und Cowley¹⁾ finden, dass das Homochinin von Hesse aus 62,4 Proc. Cupreïn und 37,6 Proc. Chinin besteht (J. 1884. 476).

W. J. Comstock²⁾ beschreibt eingehend die Verbindungen des Apocinchens. Er findet, dass die wichtigsten Chinaalkaloïde, das Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ und sein Isomeres, das Chinidin oder Conchinin und ferner das Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ und das isomere Cinchonidin bei gelindem Erwärmen ihrer getrockneten salzsauren Salze mit Fünffach-Chlorphosphor und mit Phosphoroxychlorid oder mit Chloroform in die Chloride $C_{20}H_{23}N_2OCl$ und $C_{19}H_{21}N_2Cl$ übergehen. Durch Kochen mit alkoholischem Kali lässt sich jedes dieser beiden Paare isomerer Chloride in eine und dieselbe Base überführen, das Chinin $C_{20}H_{22}N_2O$ beziehungsweise das Cinchin $C_{19}H_{20}N_2$. Erwärmt man dann diese beiden letzteren Basen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) im geschlossenen Rohr auf 180 bis 190° , so bilden sich zwei neue Verbindungen, das Apochinin $C_{18}H_{17}NO_2$ und das Apocinchin $C_{18}H_{17}NO$, welche nur mehr ein Atom Stickstoff im Molekül enthalten.

A. Krakau³⁾ untersuchte die Einwirkung von Aetzalkalien auf Cinchonin.

J. Möller⁴⁾ beschreibt eingehend das Cocablatt.

Nach Squibb⁵⁾ werden 50 Grm. fein gepulverte Cocablätter mit 40 Grm. Alkohol und 0,08 Grm. Schwefelsäure befeuchtet. Nach 12 Stunden wird mit starkem Alkohol bis zur Erschöpfung behandelt, der Auszug durch Verdampfen bei niedriger Temperatur vom Alkohol befreit, der zurückbleibende Auszug darauf mit je 25 bis 30 Kubikcentim. Wasser und Aether in eine Flasche gebracht, etwa 1 bis 2 Kubikcentim. einer 10procentigen Säure hinzugefügt und stark geschüttelt. Wenn die Mischung eine Emulsion gibt und sich nicht abscheidet, setzt man noch etwas Säure hinzu und schüttelt, bis sich nach 1 bis 2 Stunden die beiden Schichten vollkommen getrennt haben. Die Aetherschicht wird abgenommen, nochmals mit 10 Kubikcentim. angesäuertem Wasser geschüttelt und die zweite wässrige Lösung mit der ersten vereinigt. Die wässrige Lösung wird dann noch mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, bis dieselbe nahezu farblos bleibt. Nun setzt man der wässrigen Flüssigkeit nochmals 10 Grm. Aether hinzu und Natriumcarbonat im Ueberschusse. Das Alkaloid geht in den Aether über; man hebt denselben ab, schüttelt nochmals mit Aether und verdunstet die ätherischen Flüssigkeiten in eine Schälchen oder Bechergläschen. Das zurückbleibende Alkaloid wäscht man; ist dasselbe nicht krystallinisch, so setzt man ein wenig Wasser

1) Pharm. Journ. and Transact. 1884 S. 752.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1219 u. 2379.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1934.

4) Pharm. Centralh. 1885 S. *128.

5) Archiv der Pharm. 223 S. 858; vgl. Pharm. Centralh. 1885 S. 229.

hinzu und verdunstet nochmals; darauf erhält man in der Regel das Alkaloid krystallinisch. Bolivianischer Coca ergab z. B. 0,55 Proc. Cocaïn.

In der Fabrik von E. Merck in Darmstadt wurde aus Coca-blättern neben Cocaïn ein bis dahin unbekanntes Alkaloid erhalten, welches ein Benzoylecgonin, $C_{16}H_{19}NO_4$, ist. Nach Z. H. Skraup¹⁾ wird dasselbe durch Salzsäure in Ecgonin und Benzoësäure gespalten. In Methylalkohol gelöstes Benzoylecgonin gibt beim Erhitzen mit Natrium-methylat und Jodmethyl Cocaïn. — W. Merck²⁾ erreichte denselben Zweck durch Erhitzen des Benzoylecgonin mit Jodmethyl und Kali: $C_{16}H_{19}NO_4 + CH_3J + KOH = C_{17}H_{21}NO_4 + KJ + H_2O$ oder mit Jodmethyl und Methylalkohol. Das so synthetisch hergestellte Cocaïn hat genau dieselben Eigenschaften wie das als Heilmittel geschätzte natürliche Cocaïn.

E. Gossin³⁾ macht Bemerkungen über die chemische Constitution des Cocaïns.

A. Castaing⁴⁾ übergießt die Coca-blätter mit 8 Th. Wasser, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, gießt ab und zieht noch mit 8 Th. Alkohol aus. Die gemischten Flüssigkeiten fällt er mit Bleiacetat, hebt die obenstehende klare Lösung ab, fällt daraus das Blei mit Natriumsulfat, filtrirt und dampft zur Syrupdicke ab. Darauf rührt er mit Wasser an, filtrirt und fällt das Filtrat mit Natriumcarbonat. Der Niederschlag wird mit Aether ausgezogen und der Aether verdunstet, wobei das unreine Cocain als gelbbraune, krystallinische Masse zurückbleibt, welche durch zweimaliges Waschen mit Alkohol gereinigt wird. Das auf diese Weise gewonnene Cocain erscheint als durchsichtige Prismen, ist geruchlos, bitter schmeckend, löslich in 700 Th. kalten Wassers, mehr löslich in Alkohol und Aether. Es zersetzt sich bei etwa 113°.

A. W. Hofmann⁵⁾ zeigt durch Ueberführung des Coniins $C_8H_{17}N$, in das Conyryn, $C_8H_{11}N$, dass das Coniin ein Pyridinabkömmling ist, und stellt durch den Abbau des Conyrins zu Picolinsäure die Stellung der Propylgruppe zu dem Stickstoffe fest. Conydrin ist als ein hydroxylirtes Coniin aufzufassen, entsprechend den Formeln: Conydrin $C_8H_{15}(OH)NH$, Jodconiin $C_8H_{15}.J.NH$ und Coniin $C_8H_{15}.H.NH$. — Ähnliche Betrachtungen stellt O. de Coninck⁶⁾ an (J. 1884. 479).

C. B. Bender⁷⁾ bespricht das Colchicin, $C_{17}H_{23}NO_6$, — A. Hilger⁸⁾ das Cyclamin.

Ph. Lafon⁹⁾ macht auf die Unterschiede des in Frankreich

1) Monatsh. f. Chemie 1885 S. 556.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1594. 2264 u. 2952.

3) Compt. rend. 100 S. 1143.

4) New-York Med. Journ.; Archiv f. Pharm. 223 S. 446.

5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 5 u. 109.

6) Bullet. Soc. chim. 43 S. 236.

7) Pharm. Centralh. 1885 S. 291.

8) Archiv der Pharm. 223 S. 831.

9) Compt. rend. 100 S. 1463.

hergestellten und des von Merck gelieferten Digitalins aufmerksam.

C. T. Bender beschreibt die Herstellung von Duboisin, — G. Romm die des Evonymins¹⁾.

Das Juglon wird von A. Bernthsen und F. Mylius besprochen (J. 1884. 479)²⁾, — das Lupanin, $C_{15}H_{25}N_2O$, von M. Hagen³⁾.

Das Naringin wurde von W. Will, — Narcein von A. Claus untersucht⁴⁾.

F. A. Flückiger⁵⁾ bespricht die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung des Morphiums im Opium und empfiehlt schliesslich folgende Methode: Man bringe 8 Grm. Opiumpulver auf ein Filter von 8 Centim. Durchmesser und wasche sie nach und nach mit 25 Kubikcentim. Aether, indem man den Trichter gut bedeckt. Man klopft an denselben, bis keine Flüssigkeit mehr abfliesst, trocknet alsdann das Opium auf dem Wasserbade und gibt es in ein Kölbchen, welches 50 Kubikcentim. Wasser von 15° enthält, womit man das Pulver öfter kräftig schüttelt. Nach einem halben Tage filtrire man mit Hilfe des zuerst gebrauchten Filters 42,5 Grm. des wässrigen Opiumauszuges in ein Kölbchen, füge 12 Grm. Weingeist (0,830 sp. G.), 10 Grm. Aether und 1 Grm. Ammoniak bei und lasse die öfter zu schüttelnde Mischung bei 12 bis 15° im verschlossenen Glase stehen. Nach 24 Stunden befeuchte man ein Filter von genau bekanntem Gewichte, dessen Durchmesser 8 Centim. beträgt, mit Aether, giesse auf das gut zu bedeckende Filter zunächst die Aetherschicht aus dem Kölbchen und schütte den darin zurückbleibenden Inhalt des letzteren kräftig mit 10 Grm. Aether durch, welche man wieder auf das Filter giesst. Ist derselbe abgeflossen, so bringe man den ganzen Inhalt des Kölbchens auf das Filter und wasche die Morphinkrystalle 2mal mit einer Mischung aus je 2 Grm. verdünnten Weingeistes, 2 Grm. Wasser und 2 Grm. Aether ab, trocknet dieselben in gelinder Wärme, zuletzt bei 100° und wiegt sie, nachdem man auch das noch im Kölbchen sitzende Morphin beigelegt hat (J. 1884. 480).

Zur annähernden Schätzung des Morphiumgehaltes wird nach J. H. Wainwright⁶⁾ der wässrige Auszug eingedampft, mit Alkohol, Aether und Ammoniak versetzt und das ausgeschiedene Morphin gewogen (vgl. S. 451).

Papaverin hat nach G. Goldschmidt⁷⁾ die Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ — A. Claus⁸⁾ untersuchte dasselbe ebenfalls.

1) Pharm. Centralh. 1885 S. 38 u. 220.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 203 u. 2567.

3) Liebig's Annal. 230 S. 367.

4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1311 u. 1569.

5) Archiv der Pharm. 223 S. 254 u. 289.

6) Amer. Chem. Journ. 7 S. 45.

7) Monatsh. f. Chemie 1885 S. 372 u. 667.

8) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1576.

Chastaing¹⁾ beschreibt die Abkömmlinge des Pilocarpins. — Dasselbe wird von Bender und E. Harnack besprochen²⁾.

Die Herstellung von Piperidin aus Pentamethylendiamin beschreibt A. Ladenburg³⁾.

Verreibt man nach M. Dittmar⁴⁾ festes Chlorjodchinolin mit Ammoniak, so geseht die Masse zu einem dunkelgrünen Breie und das Chlor geht als Salmiak in Lösung. Der Rückstand wird abfiltrirt und auf einer Gypsplatte schnell getrocknet; derselbe zeigt eine grosse Neigung zum Explodiren und ist als molekulare Verbindung von Jodstickstoff mit Chinolin anzusehen. Dittmar beschreibt nun die durch Chlorjodlösung in salzsaurer Lösung verschiedener Alkaloide entstehenden Niederschläge und stellt den Satz auf: „Alle Alkaloide, welche auf Chlorjod reagiren und dabei die charakteristischen, hellgelben Niederschläge mit der obigen Ammoniakreaction geben, enthalten einen oder mehrere Pyridinkerne und entspricht die Zahl der angelagerten Halogengruppen im Allgemeinen der Zahl der Pyridinkerne, welche man in der betreffenden Pflanzenbase anzunehmen hat.“ — E. Ostermayer⁵⁾ ist nicht damit einverstanden.

Monobrompyridin erhält man nach G. Ciamician und P. Silber⁶⁾ durch Behandeln von Pyrrolkalium mit Bromoform. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure erhält man Pyridin. — Die Constitution der Pyridinabkömmlinge bespricht A. Hantzsch⁷⁾.

Quassiin gibt nach V. Oliveri⁸⁾ keine Acetylverbindung; mit Phosphorpentachlorid entsteht $C_{32}H_{39}O_8Cl_5$ (J. 1884. 482).

Santonin, $C_{15}H_{18}O_2$, wurde von S. Cannizzaro u. A.⁹⁾ untersucht. — Nach E. Heckel¹⁰⁾ ist dasselbe aus *Artemisia gallica* vorthellhaft zu gewinnen.

A. Hanssen¹¹⁾ hat gefunden, dass Strychnin und Brucin bei der Oxydation mit Chromsäure dieselbe Verbindung $C_{16}H_{18}N_2O_4$ geben, dass daher die Verschiedenheit derselben nur in den Resten C_8H_4 und $C_7H_8O_2$ zu suchen ist. Der Rest C_8H_4 besteht wahrscheinlich aus den Trümmern eines Benzoles, welches ähnlich wie im Diphenyl mit der Gruppe $C_{16}H_{18}N_2O_2$ verbunden ist und daher bei der Oxydation ein Kohlenstoffatom unter Aufnahme von 2 Sauerstoffatomen hinterlässt. Für diese Auffassung spricht der Umstand, dass Strychnin bei der Behandlung mit Salpetersäure und Brom Substitutionsprodukte liefert, was bei dem

1) Compt. rend. 101 S. 507.

2) Pharm. Centralh. 1885 S. 75; Med. Centr.-Bl. 23 S. 417.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 3100.

4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1612.

5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2298.

6) Gazz. chim. 15 S. 9 u. 186.

7) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1744.

8) Gazz. chim. 15 S. 6.

9) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2746, 2859 u. 2900.

10) Compt. rend. 100 S. 804.

11) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1917.

Körper $C_{16}H_{18}N_2O_4$ nicht der Fall ist. Beim Brucin wird nicht C_7H_8 , sondern $C_7H_8O_2$ abgespalten, wodurch es bei dem sonst mit dem Strychnin übereinstimmenden Verhalten wahrscheinlich wird, dass das Brucin ein in dem Benzolkerne zweifach methoxylirtes Strychnin ist. Allerdings hat man in dem Brucin durch Behandlung mit Salzsäure bisher nur eine Methoxylgruppe in die Hydroxylgruppe verwandeln können; indessen ist es leicht möglich, dass die Auffindung eines durch Abspaltung von Methyl etwa entstehenden Dioxyabkömmlinges durch Verharzung verhindert worden ist.

E. Schär¹⁾ bespricht die pharmacognostischen Verhältnisse von *Nux vomica*. — W. A. Shenstone²⁾ untersuchte das Monobromstrychnin, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$. — O. Schweisinger³⁾ bespricht die Werthbestimmung der Strychnospräparate und empfiehlt die Titrirung mit $\frac{1}{100}$ Normalsalzsäure.

W. F. Löbisch und P. Schoop⁴⁾ untersuchten die Einwirkung von Salpetersäure auf Strychnin, — P. C. Plugge⁵⁾ die Abscheidung des Strychnins aus dem thierischen Organismus.

Der Theestrauch wurde in Brasilien zuerst in der deutschen Colonie Neufreiburg auf dem Orgelgebirge im J. 1821 angebaut. Da man aber die Behandlung der Blätter nicht verstand, so wurde hier diese Kultur wieder aufgegeben. In der Provinz San Paulo wird der Thee in beschränktem Maasse noch jetzt kultivirt (1834 kamen von dort 259 Kilogramm nach Rio); man verbraucht denselben im Lande als „Chá medicinal“ und sein Werth ist etwa $\frac{1}{3}$ geringer als der des chinesischen Thees. Dem brasilianischen Thee fehlt das angenehme Aroma, welches Peckolt⁶⁾ auch bei den chinesischen künstlichen Beimengungen, in Blüthen von *Olea fragrans* L., *Jasminum Sambac* Vahl, *Jasminum paniculatum* W., *Aglaia odorata* Lour., *Gardenia florida* L., *Rosa fragrans* Red., *Thea oleosa* Lour., zuschreibt. Analysen ergaben folgende Procentgehalte (siehe Tabelle S. 457).

Frische Theesamen, ebenfalls aus Neufreiburg, enthielten 2 Proc. Thein, 14,5 Proc. fettes Oel, frische Wurzeln 0,24 Proc. Thein, trockene Zweige bezieh. Samenschalen 0,75 bezieh. 0,44 Proc. Thein (vgl. J. 1870 S. 963).

Trigonellin, $C_7H_7NO_2 \cdot H_2O$ wurde von E. Jahns⁷⁾ aus den Bockshornsamensamen abgeschieden.

Vincetoxin, $C_{16}H_{12}O_6$, ein Glykosid, schied Ch. Tanret⁸⁾ aus der Asclepiasrinde ab.

1) Archiv der Pharm. 223 S. 779.

2) Journ. Chem. Soc. 1885 S. 139 u. 144.

3) Archiv der Pharm. 223 S. 579.

4) Monatsh. f. Chemie 1885 S. 844.

5) Archiv der Pharm. 223 S. 833.

6) Zeitschrift d. österr. Apothekervereins; Archiv der Pharm. 223 S. 197.

7) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2518.

8) Compt. rend. 100 S. 277.

Bestandtheile	Haysan von China	Haysan von Java	Congo von China	Congo von Java	Haysan von San Paulo	Pekko von San Paulo	Theeblätter		Thee- blüthen frisch
							trockne	frische	
							von Neufreiburg		
Thein (Caffein)	0,430	0,600	0,460	0,650	0,906	1,501	1,197	0,491	—
Aetherisches Oel	0,700	0,980	0,600	0,650	—	—	Spur	Spur	Spur
Chlorophyll	2,320	3,240	1,840	1,280	1,906	0,778	6,120	2,512	—
Fettes Oel	—	—	—	—	—	—	—	—	1,341
Wachs	0,280	0,320	—	—	—	—	—	—	—
Weichharz	—	—	—	—	5,063	4,004	3,839	1,576	—
Harzsäure	2,220	1,640	3,646	2,446	6,404	6,868	11,947	4,904	—
Gerbstoff	17,800	17,560	12,860	14,800	5,405	5,488	4,171	1,712	Spur
Theeviridinsäure	—	—	—	—	—	—	0,390	0,160	—
Theesäure (kryst.)	—	—	—	—	—	—	0,055	0,022	—
Gallussäure	—	—	—	—	0,298	—	—	—	—
Extractivstoff	22,800	21,680	19,880	18,640	4,106	3,580	5,701	2,340	—
Extract, Zuckerhalt.	—	—	—	—	—	—	1,832	0,752	3,610
Theebitterstoff	—	—	—	—	—	—	0,643	0,264	—
Schleim, Dextrin,	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Org. Säuren u. dgl	24,160	32,560	27,880	30,960	15,206	14,950	18,541	7,611	4,419
Feuchtigkeit	—	—	—	—	—	—	—	58,949	85,470
Cellulose	17,080	18,200	28,320	27,000	50,835	49,932	38,081	15,690	9,310
Asche	5,560	4,760	5,240	5,360	7,471	11,776	3,917	1,608	0,657
Eiweiss	3,000	3,690	2,800	1,280	3,400	1,168	3,561	1,462	1,181

Aetherische Oele und Harze.

Th. A. Breithaupt in Strassburg (*D. R. P. Nr. 29591) will zur Gewinnung der ätherischen Oele aus Pflanzenstoffen, namentlich aus Hopfen, die flüchtigen Bestandtheile mittels atmosphärischer Luft verdrängen. Zu diesem Zwecke bringt man z. B. grünen oder frisch getrockneten Hopfen in den kupfernen Kessel *A* (Fig. 175), welcher mit Blech-

Fig. 175.

mantel *B* umgeben ist. Dann wird zunächst Dampf in den Mantel *B* zur Erwärmung des Behälters *A* eingelassen und ein schwacher Dampf-

strom durch den Siebboden *M* geführt, um die das ätherische Oel umschliessenden Häutchen zum Platzen zu bringen. Hierauf lässt man unter Druck atmosphärische Luft in den Behälter *A* eintreten, so dass sich die Spannung bis auf etwa 2 Atmosphären steigert. Darauf werden die Hähne in den Röhren *J* und *K* geschlossen, dagegen wird der Hahn *D* geöffnet, so dass der Helm *C* mit der Kühlschlange *E* und dem mittels der Pumpe *G* luftleer gemachten Scheidegefässe *F* in Verbindung tritt. Die heisse Pressluft, welche verflüchtigtes ätherisches Oel, sowie eine kleine Menge Wasserdampf enthält, strömt nach *F* hin, die Dämpfe schlagen sich in diesem Gefässe in Folge der in *E* erfahrenen Abkühlung in flüssigem Zustande nieder und sammeln sich am Boden, um in das untergesetzte Gefässe *O* zu fliessen. Durch 2 bis 3malige Wiederholung dieses Verfahrens soll man zur völligen Entölung des Hopfens gelangen. — Um jeden Verlust an Oel durch nicht erfolgte Verdichtung zu vermeiden, benutzt man stets dieselbe Luft zur Verdrängung des Oeles aus dem Kessel *A* nach dem Scheidegefässe *F*. Zu diesem Behufe führt die Pumpe *G* die aus *F* abgesaugte Luft nach *A*, von wo die Luft wieder nach *F* gelangt, um abermals nach *A* zurückgeschickt zu werden. Man wiederholt dies mehrmals und presst dann schliesslich reine Luft nach *A*, um alle mit ätherischem Oel beladene Luft daraus zu verdrängen, worauf man *A* entleeren und wieder frisch beschicken kann. Die aufgesammelte ätherische Flüssigkeit kann unmittelbar zur Aufbesserung von Bieren benutzt oder zuvor in ein gereinigtes rectificirtes Produkt übergeführt werden, welchem Breithaupt den Namen „aromatischer Hopfengeist“ beilegt. Das beschriebene Verfahren soll in gleicher Weise und mit denselben Vorthellen auch auf die Behandlung anderer Pflanzenstoffe angewendet werden können, um deren flüchtige Bestandtheile auszu ziehen. (Letztere Angabe ist mit Vorsicht aufzunehmen, da solche Oele, welche leicht Sauerstoff aufnehmen, auf diese Weise mehr oder weniger verharzen.)

Carvol, $C_{10}H_{14}O$, gibt nach H. Goldschmidt und R. Zürner¹⁾ mit Hydroxylamin Carvoxim, $C_{10}H_{14}NOH$, identisch mit Nitrohesperiden (vgl. J. 1884. 485).

Nach G. Hepp²⁾ erhitzt man in einem vollständig ausgetrockneten Probirgläschen das zu prüfende Citronenöl mit einer geringen Menge Kupferbutyrat in einem Sandbade langsam auf 170° , lässt aber die Temperatur nicht über 180° steigen. War das Citronenöl rein, so löst sich das Kupfersalz klar auf und färbt das Oel grün. Enthielt dagegen das Citronenöl Terpentinöl, so trübt sich bei dieser Temperatur das Oel, wird gelb, und es scheidet sich rothgelbes Kupferoxydul ab. — M. C. Traub³⁾ zeigt, dass die Probe völlig unbrauchbar ist (vgl. J. 1884. 486).

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1729 u. 2220.

2) Chem.-techn. Central-Anz. 3 S. 371.

3) Pharm. Centralh. 1885 S. 325.

Citronenöl enthält nach G. Bouchardat und J. Lafon¹⁾ neben etwas Cymol Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$, namentlich das bei 176° siedende Citron.

Nach Versuchen von E. Jahn²⁾ ist der bei 176° siedende Antheil des ätherischen Oeles von Eucalyptus Globulus, welcher auch im Handel als „Eucalyptol“ vorkommt, völlig gleich dem Cyneol und dem Cajeputol. Befeuchtet man die Wandungen eines Reagirglases mit Cajeputöl und lässt Bromdampf hineinfallen, so bilden sich gelbe Krystalle. Dieselbe Reaction lässt sich ebenso schön mit dem Eucalyptusöl hervorrufen und wird auch bei anderen Oelen als Mittel benutzt werden können, die Anwesenheit von Cajeputol zu erkennen. Zur Unterscheidung des Oeles von Eucalyptus Globulus von dem in der Technik gebrauchten, sogen. australischen Eucalyptusöl lässt sich die Bromreaction gleichfalls trefflich verwerthen. Das sich gleich verhaltende Cajeputol ist durch seine Linksdrehung zu unterscheiden.

Nach J. F. Eykman³⁾ besteht das ätherische Oel von Ilicium religiosum (japanisch Shikimino-ki) aus Eugenol, Shikimen, ein Terpen der Formel $C_{10}H_{16}$ und Shikimol, $C_{10}H_{10}O_2$, identisch mit Safrol.

Die Jodprobe für Pfefferminzöl der Pharm. Germ. II hat G. Roll⁴⁾ so ausgeführt, dass in einem 12 Millim. weiten Reagircylinder 1 Grm. Pfefferminzöl mit 6 Grm. Jod gemischt und während der Mischung die Temperaturerhöhung gemessen wurde. Die grosse Menge Substanz war nur deshalb erforderlich, damit die Quecksilberkugel des Thermometers von der Mischung vollständig eingeschlossen war. Bei französischem Oele stieg die Temperatur auf 41°, bei Mitchamöl auf 44 und bei deutschem, selbst destillirtem sogar auf 54°.

Zur Prüfung ätherischer Oele empfiehlt H. Hager⁵⁾ eine 10proc. Mercuronitratlösung. Löst man einige Tropfen des Oeles in 2 Kubikcentim. Weingeist und setzt 2 bis 3 Tropfen der Quecksilberlösung hinzu, so tritt bei den meisten Oelen sofortige Reduction ein, aber nicht bei Bittermandelöl, Cassiaöl, Bernsteinöl, Erdöl, Wintergreenöl, Senföl. — Zum Nachweise von Terpentinsel gibt derselbe⁶⁾ in 2 Reagirgläser eine Messerspitze des frisch zerriebenen Guajakharzes, dazu 10 bis 20 Tropfen absoluten Weingeist und 1 Kubikcentim. des zu prüfenden Oeles. In den einen Cylinder (B) gibt man ausserdem noch 4 bis 5 Tropfen Terpentinsel. Nachdem man in jeden Cylinder etwa 1 Kubikcentim. Benzol oder ein anderes Verdünnungsmittel gegeben hat, wird aufgekocht und zwar, um vor Entflammung des Dampfes geschützt zu sein, über dem Zuge einer Petroleumlampe. — Ist das zu prüfende

1) Compt. rend. 101 S. 383.

2) Archiv der Pharm. 223 S. 52.

3) Rev. trav. chim. 4 S. 32.

4) Pharm. Centralh. 1885 S. 467.

5) Pharm. Centralh. 1885 S. 316, 431 u. 589.

6) Chemische Reactionen zum Nachweise des Terpentinsel in den ätherischen Oelen u. dgl. Von H. Hager. (Verlag von J. Springer. Berlin 1885.)

Oel ein sog. stimulatorisches, so wird sich die Flüssigkeit in *B* blau oder violettblau färben, aber nicht im andern Glase *A*, wenn das Oel rein und nicht mit Terpentinöl verfälscht ist. Findet sich trotz der Kochung weder in *A* noch in *B* eine blaue Färbung ein, wenn nämlich das zu untersuchende Oel ein adiaphorisches (indifferentes) ist, so setzt man je nach Art des Oeles einen oder mehrere Tropfen eines stimulatorischen Oels (Citronellöl, Spieköl) hinzu und mischt. Es tritt nun sofort oder auch nach nochmaligem Aufkochen der Flüssigkeiten in *B* Blaufärbung ein, nicht aber in *A*; wenn das zu untersuchende Oel frei von Terpentinöl ist. Das eine Oel erfordert entweder mehr oder auch weniger eines Zusatzes stimulatorischen Oels oder eines stark oder eines schwach stimulatorischen Oels.

F. A. Flückiger¹⁾ mischte 0,5 Grm. eines unzweifelhaft echten Rosenöles aus Kazanlik mit 2,5 Grm. Chloroform und 10 Grm. Weingeist von 0,83 spec. Gew. Es schieden sich 47 Milligrm., also 9,2 Proc. Stearopten aus. Von Schimmel u. Comp. in Leipzig hergestelltes Rosenöl gab 28,8 Proc. Stearopten. Hambury fand in verschiedenen Rosenölen 4,3 bis 68 Proc. Zur Prüfung von Rosenöl kann an eine Bestimmung des Stearoptens nicht gedacht werden, obschon dieselbe eigentlich wohl zu empfehlen wäre. Denn je mehr des geruchlosen Stearoptens ein Oel enthält, desto weniger wird der allein werthvolle riechende, flüssige Antheil betragen, vorausgesetzt, dass keine Fälschung vorläge; dies ist aber immer der Fall, bis gewissenhafte Fabriken den Artikel in die Hand nehmen, wozu, wie erwähnt, in Leipzig ein guter Anfang gemacht worden ist (J. 1884. 487).

Die deutsche Pharmacopöe schreibt zur Prüfung des Rosenöls vor: Verdünnt man 1 Th. Rosenöl mit 5 Th. Chloroform und setzt dann 20 Th. Weingeist zu, so scheiden sich Krystallflitter ab. O. Helm²⁾ hat nun 4 Proben echtes Rosenöl untersucht, welche dieses Verhalten nicht zeigten, so dass diese Prüfung irrthümlich ist.

Die Terpene der ätherischen Oele untersuchte O. Wallach³⁾. Darnach ist eine sehr grosse Anzahl der bisher verschieden bezeichneten und für verschieden gehaltenen Terpene unzweifelhaft identisch. Nämlich: 1) die bei 175 bis 176° siedenden Antheile des Pomeranzenschalenöls (Hesperiden), Citronenöls (Citren), Bergamottöls, Kümmelöls (Carven), Dillöls, Erigeronöls, Fichtennadelöls; 2) die zwischen 180 und 182° siedenden Terpene Cinen, Cajeputen, Kautschin, Disopren, ferner die entsprechend siedenden Antheile des Campheröls und desjenigen Produkts, welches durch Erhitzen aller bisher daraufhin untersuchten Terpene auf 250 bis 270° entsteht, und endlich sind mit diesen Stoffen identisch die Kohlenwasserstoffe, welche man durch Zerlegung des bei 49 bis 50° schmelzenden Terpendichlorhydrates $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$.

1) Archiv der Pharm. 223 S. 185.

2) Archiv der Pharm. 223 S. 104.

3) Liebig's Annal. 227 S. 277.

gleichgültig von welcher Herkunft, mit Anilin erhält. In wie weit die sich sehr ähnlichen, um 160° siedenden Terpene, welche z. B. im Terpentinöl, Fichtennadelöl, Wachholderbeeröl, Citronenöl, Eucalyptusöl, Macisöl, Dillöl, Salbeiöl u. s. w. vorkommen, identisch sind, lässt sich aus den bisher vorliegenden Beobachtungen nicht mit Sicherheit schliessen. Bei hoher Temperatur gehen sie jedenfalls alle in dasselbe Terpen über; ob sie sich bezüglich der Inversion durch Schwefelsäure gleich verhalten, ist noch zu untersuchen. — Man hat zu unterscheiden: A. Hemiterpene oder Pentene der Formel C_5H_8 . Zu diesen gehören das Isopren und das Valerylen, welche durch Polymerisation u. a. in (vermuthlich) denselben Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ übergeführt werden können. — B. Eigentliche Terpene, $C_{10}H_{16}$. Diese zerfallen in mehrere chemisch differente Gruppen, welche ihrerseits zum Theil wiederum (wesentlich durch das optische Verhalten) verschiedene Glieder zählen. Von diesen verschiedenen Gruppen kann man bis jetzt folgende genau charakterisiren: 1) Pinengruppe. Die hierher gehörigen Terpene siedeln um 160° , geben flüssige Bromadditionprodukte, bei 129° schmelzende Nitrosoabkömmlinge und vereinigen sich mit 1 Mol. HCl zu gesättigten Verbindungen. Durch Hitze und den Einfluss von Säuren werden sie in Glieder der anderen Gruppen verwandelt. Pinen sind zu benennen: das Terebenten, Australien u. s. f. 2) Camphengruppe. Die hierher gehörigen Terpene sind fest, schmelzen gegen 50° und siedeln unter 160° . Ihr Verhalten gegen Brom ist noch zu untersuchen. 3) Limonengruppe. Der Siedepunkt liegt zwischen 175 und 177° . Das Terpen hat einen charakteristischen Citronengeruch, gibt bei 71° schmelzendes Nitrosoderivat, verbindet sich mit Brom zu einem bei 104 bis 105° schmelzenden, rhombisch-hemiëdrisch krystallisirenden Tetrabromid und mit Salzsäure in ätherischer Lösung zu dem bei 50° schmelzenden Dichlorhydrat des Dipentens. Bei hoher Temperatur geht es in Dipenten über. Als Limonen sind fortan zu bezeichnen: das Hesperiden, Citren, Carven u. s. f. — 4) Dipentengruppe. Das Terpen siedet bei 180 bis 182° . Der Geruch ist sehr ähnlich dem des Limonen. Es verbindet sich mit Brom zu einem rhombisch krystallisirenden, bei 125 bis 126° schmelzenden Tetrabromid und (ohne dabei in eine andere Modifikation überzugehen) mit 2 Mol. HCl zu einer bei 49 bis 50° schmelzenden Verbindung. Bei hoher Temperatur polymerisirt es sich, ohne vorher in eine andere Modifikation überzugehen. Als Dipenten ist fortan zu bezeichnen: das Diisopren, Cinen, Cajeputen, Kautschin, Isoterebenten u. a. 5) Eine fünfte Gruppe würde der Kohlenwasserstoff bilden, welcher das dritte Tetrabromid liefert, eine sechste vielleicht das „Sylvestren“. — C. Polyterpene, $(C_5H_8)_x$. Diese kommen theils fertig gebildet in der Natur vor, theils entstehen sie durch Polymeration der Hemiterpene und Terpene. Ihre chemische Natur ist noch wenig erforscht. Man kann unterscheiden: 1) Sesquiterpene oder Tripentene, $C_{15}H_{24}$. Der Siedepunkt liegt bei 250 bis 260° . Zu ihnen gehört das Cedren, Cubeben u. a. — 2) Diterpene oder Tetrapentene, $C_{20}H_{32}$. Der Siedepunkt liegt über

300°. Zu ihnen gehört u. a. das Colophen. — 3) Polyterpene, $(C_{10}H_{16})_x$. Zu ihnen gehört u. a. der Kautschuk.

Versuche über Harzsäuren von P. Perrenoud¹⁾ ergaben, dass die bisher in den Harzen der Abietineen nachgewiesenen Säuren isomer sind; im amerikanischen Colophonium, im Stammharze von *Pinus strobus*, *Pinus picea* und im Wurzelharze von *Pinus silvestris* die Abietinsäure, im Galipot hingegen, sowie im Stammharze von *Pinus sylvestris* Pimarsäure. Beide Säuren entsprechen der empirischen Formel $C_{10}H_{14}O$, die Pimarsäure speciell der Formel $C_{40}H_{56}O_4$. Sie unterscheiden sich durch die Krystallform, den Schmelzpunkt, die Ammoniaksalze und ihr spec. Drehungsvermögen. Das Colophonium kann nicht als das Anhydrid der Abietinsäure angesehen werden, sondern es präexistiren Harz und Krystalle darin, es wird bei der Darstellung durch den Alkohol das Harz nur erweicht, und es kann dann die Krystallisation der Säuren leichter vor sich gehen. Es scheint, dass frisches und oxydirtes Terpentinöl nicht im Stande sind, krystallinische Harzsäuren zu liefern (durch Oxydation mit Ozon entsteht aus Terpentinöl neben Harz Terephtalsäure in geringer Menge). Es muss angenommen werden, dass in den Terpentinbalsamen Harzsäuren und ätherische Oele neben einander und nicht aus einander entstehen.

E. Praël²⁾ untersuchte die im Handel vorkommenden Sorten Copaivabalsam; dieselben enthalten bis 70 Proc. ätherisches Oel.

Aromatische Verbindungen.

Die zur Theerdestillation verwendeten Kessel haben für 25 Tonnen Füllung die in Fig. 176 eingeschriebenen Abmessungen³⁾. Die Blechstärke beträgt 12 bis 13 Millim. Der gewölbte Boden ist meist sternförmig aus 12 Platten zusammengenietet, welche dann noch an ihrem inneren Ende durch eine runde gekümpelte Platte vereinigt werden. Eine deutsche Theerdestillation hat noch grössere Kessel von 4 Meter Durchmesser und 4 Meter Höhe von Unterkante des Bodens bis Oberkante des Deckels, welche sich demnach zur Füllung und Destillation von 35 Tonnen Theer eignen. Der Boden der Destillationskessel liegt entweder im freien Feuer oder ist durch ein Gittergewölbe geschützt, welches letzteres immer da zu empfehlen ist, wo dickflüssige Theere verarbeitet werden, welche gern zur Koksbildung am Boden Veranlassung geben, in Folge dessen die Bodenplatten leicht ins Glühen kommen. Kühlschlangen haben mindestens 130 Millimeter lichte Weite und bei 48 Meter Länge einen Fall von 2 Proc. Der zur Aufnahme der Kühlschlange dienende Behälter ist 5,5 Meter lang, 1,53 Meter breit und

1) Chem. Zeit. 1885 S. 1590.

2) Archiv der Pharm. 223 S. 735.

3) Chem. Zeit. 1884 S. 1337; 1885 S. 777; Lunge: Steinkohlentheerdestillation S. 97.

1,23 Meter hoch. Die Längsrohre liegen von Mitte zu Mitte 1,10 Meter und die querliegenden Kühlrohre 4,76 Meter auseinander, so dass die vom Kühlwasser gespülte Fläche rund 20 Quadratm., während der grösste Querschnitt des Theerdestillationskessels 10,5 Quadratm. beträgt. Diese Zahlen bilden ein in der Praxis gern benütztes Verhältniss, indem man

Fig. 176.



die Kühlfläche meistens doppelt so gross nimmt als den grössten Querschnitt des Destillationsgefässes. Die Kühlschlange ist aus Schmiedeeisen und nur der aus dem Kühlwasser hervorragende und mit dem Schnabel des Theerdestillationskessels in Verbindung stehende Krümmer ist wie der Schnabel selbst von Gusseisen, indem ein schmiedeeiserner Krümmer an der Stelle, wo sich Wasser und Luft berühren, sehr bald zerstört ist. Um die Kühlrohre stets möglichst rein halten zu können, bringt man da, wo Schnabel und Kühlrohr zusammenstossen, ein Dampfrohr an und bläst Dampf durch, was bei einer beginnenden Naphtalinverstopfung auch noch mit Vortheil anzuwenden ist. Ist diese Naphtalin-Krystallisation im Kühlrohre schon zu weit vorgeschritten, so hilft der innere Dampf auch nichts mehr, und es kann blos noch äusserer, ins Kühlwasser mündender Dampf vor weiteren schlimmen Folgen retten und dem Destillat wieder den Ausweg öffnen. — Die Füllung der Theerblasen geschieht am zweckmässigsten mit Pumpe oder Druckgefässe (Montejus), in welchen beiden Fällen man nicht in den Fehler verfallen darf, zu enge Rohre zu nehmen. Für Theerleitungen nehme man nie Rohre unter 130 Millim. und für Kreosot- und Anthracenöle nie Rohre unter 80 Millim. lichter Weite. Beim Füllen des Kessels mit Theer ist noch zu bemerken, dass das Einlaufrohr mit seiner Mündung noch über die Kesselwand hinausrage, damit der Theer verhindert ist, an der Wand abzulaufen, weil die Platte an dieser Stelle sehr bald durch die Schwefelverbindungen des Ammoniakwassers und des Theers zerstört wird. — Die Qualität der Steinkohlen-

theere ist bedeutend zurückgegangen, und zeichnen sich viele derselben durch einen auffallend grossen Gehalt von Kohle aus, welche sich beim Destilliren des Theers auf den Kesselboden setzt und dort bisweilen nach einer Destillation solch bedeutenden Koksansatz veranlasst, dass man nur mit grosser Gefahr die Destillation zu Ende führen kann. Es empfiehlt sich deshalb, von dem Theer vor dem Kaufe nicht nur eine kleine Menge zu destilliren, sondern auch durch Ausschütteln und nachheriges Auswaschen eines kleinen Durchschnittsmusters dieses Theers mit Benzol, Trocknen und Wägen des Rückstandes den Gehalt an Kohle festzustellen.

42 rheinisch-westfälische und norddeutsche Theersorten ergaben einen Kohlengehalt von 7 bis 33 Proc. Letzteren Procentgehalt zeigte auch der Theer eines grossen, vorzüglich eingerichteten rheinischen Gaswerkes, das in Folge dessen grosse Schwierigkeiten bezüglich der Abnahme seines Theers zu überwinden hatte. Um solche entartete Theere ohne Schaden für den Kesselboden destilliren zu können, empfiehlt es sich, diese Kohle durch Einblasen überhitzten Dampfes oder Anwendung eines Rührwerkes schwebend zu erhalten. Durch letzteres Verfahren war es z. B. möglich, anstatt nach einer Destillation den Kessel reinigen zu müssen, nun etwa 15 Destillationen zu je 25 Tonnen Theer hintereinander machen zu können, und wurde nur unterbrochen, um das Allgemeinbefinden des Kessels kennen zu lernen. Die Böden waren nach solch grosser Anzahl von Destillationen noch fast ganz koksfrei, und hatte sich seit Anwendung des Rührwerkes der Kohlenverbrauch bedeutend vermindert. Der einzige Nachtheil bei Anwendung eines Kettenrührwerkes bestand in dem Abschleifen der Nietköpfe des Bodens und der Kettenglieder der Rührkette, und war es nach $\frac{1}{2}$ Jahr nöthig, den Boden frisch zu vernieten und die Kette auszuwechseln. Die Böden der Theerkessel zeigten jedoch gar keine Deformation, trotzdem dieselben kein Schutzgewölbe hatten, und lässt sich das Abschleifen der Nietköpfe durch Versenken derselben völlig vermeiden. Nur mittels dieser Rührwerke war es möglich gewesen, stark kohlenhaltige Theere fertig zu destilliren und auf hartes Pech zu arbeiten, welches letzteres durch Zusatz geringwerthiger Theeröle wieder weich gemacht wurde. — Der Pechkühler wird am besten aus Mauerwerk aufgeführt und nicht aus Eisen, welches letzteres zu ungleichmässig abkühlt und eine häufige Säuberung des Pechkühlers nöthig macht, zu deren Umgehung man auch versucht hatte, den Pechkühler von unten zu heizen, jedoch ohne Erfolg, weil sich die Kohle des Peches am Boden absetzt und daselbst verkocht. Es empfiehlt sich nach deren, mit der Spitzhacke vorgenommenen Reinigung möglichst trocknen Wasserdampf durch dieselben strömen zu lassen, wodurch die feinen Kohlen- und Pechtheilchen zusammenbacken, welche gewöhnlich die Veranlassung zur Explosion geben. — Die Destillation des Theeres mit Thermometer ist nicht ganz zuverlässig. Bei den Oelen, welche leichter als Wasser sind, benütze man die Spindel, und bei den schweren bietet das Aussehen des Destillates, d. i. der Naphtalin- und Anthracenkrystallisation für ein geübtes Auge eine sichere Beurtheilung.

Zur Reindarstellung der technischen Carbonsäure behandelt man die rohe, etwa 50procentige Carbonsäure mit 1 Proc. Kaliumbichromat und der zur Zersetzung desselben nöthige Mengen Schwefelsäure von 66° B. unter stetem Umrühren. Man nehme dieses in einem flachen Gefässe vor, in welchem das Carbolöl der Luft eine möglichst grosse Oberfläche darbietet, lasse zuerst die Schwefelsäure und dann die Bichromatlösung einlaufen und rühre einige Stunden an einem, der direkten Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzten Orte. Man zieht den Inhalt der Rührpfanne in ein tiefes Standgefäss ab, lässt daselbst gut absetzen und zieht das Oel ab, welches man von 170 bis 198° abdestillirt, während man den Vorlauf dieser Destillation beim nächsten Destilliren des Rohöls wieder zufügt und den im Kessel verbleibenden Rückstand wieder mit dem Rohtheer destillirt. Die zwischen 170 und 198° übergegangene Fraction wird zur weiteren Reinigung in einem flachen Gefässe wieder mit 1 Proc. Kaliumbichromat und 66° Schwefelsäure behandelt, einige Stunden lang umgerührt, vom Bodensatze abgezogen und in einem kleinen Colonnenapparate destillirt. Das Destillat fängt man in kleinen, etwa 0.5 Liter haltenden Flaschen so lange auf, bis der Kesselinhalt anfängt, dick zu werden, was man mittels eines einzuführenden Eisenstabes merkt. Die Flaschen werden sofort gut geschlossen und zum Krystallisiren stehen gelassen, das Oel von den Krystallen abgegossen, die Krystalle im Wasserbade geschmolzen und in trocknen Gläsern obigen Inhaltes vereinigt. — In einer englischen Theerdestillation wurden zur Probe 0,5 Liter Carbonsäureöl in der Retorte destillirt und das nach dem Wasser übergehende Destillat in trocknen Fläschchen von 25 Kubikcentim. Inhalt aufgefangen, welche nach ihrer Füllung gut verkorkt und bis 15° gekühlt wurden. Aus der Anzahl Fläschchen krystallisirter Carbonsäure wurde nun der Procentgehalt berechnet; krystallisirten z. B. 10 solcher Fläschchen, so hatte die Carbonsäure 50 Proc. — Das Naphtalin wird entweder sublimirt oder krystallisirt in den Handel gebracht (vgl. J. 1884. 490). Das aus dem Kreosotöle durch Krystallisation ausgeschiedene Rohnaphtalin wird mit dem bei der Destillation des Rohbenzols verbleibenden Rückstande in einem stehenden Kessel destillirt. Der hierbei im Kessel verbleibende Rückstand kommt wieder zum Kreosotöle. Dieses destillirte Naphtalin wird nun zur Entfernung der Brandharze in einem eisernen, im Innern ausgebleiten Doppelfondkessel mit etwa 1 Proc. Schwefelsäure von 66° B. geschmolzen und einige Stunden umgerührt, die Schwefelsäure nach längerem Absetzenlassen von Naphtalin getrennt, und das Naphtalin zum Zwecke des Sublimirens in einem stehenden Kessel über freiem Feuer erhitzt. In das Naphtalin mündet ein Dampfrohr für direkten Dampf und in die Haube des Kessels ebenfalls ein Dampfrohr für direkten Dampf mit feiner Ausströmungsöffnung. Sobald ein in das Naphtalin tauchendes Thermometer 160° zeigt, lässt man durch beide Rohre trocknen Dampf schwach eintreten. Der Schnabel des Kessels mündet in das aus einer Vorkammer und einer Hauptkammer bestehende Sublimationsgebäude, welches mit eisernem Wellblech abgedeckt ist. Das ganze

Sublimationsgebäude ist im Lichten 12 Meter lang, 3 Meter hoch und 2 Meter breit und zwar kommen auf die Vorkammer 3 Meter Länge. In der Vorkammer sammelt sich das mit dem sublimirten Naphtaline übergehende geschmolzene Naphtalin, das nebst dem in der Vorkammer in geringer Menge sich ansammelnden Condensationswasser durch eine seitliche Maueröffnung nach aussen abfliesst. Das in der Vorkammer abgetrennte geschmolzene Naphtalin wird bei der nächsten Sublimation wieder eingefüllt. — In der Farbenindustrie wird meistens das krystallisirte Naphtalin verwendet, zu dessen Reindarstellung trocknes Rohnaphtalin von den anhaftenden Oelen durch Destillation getrennt und das Destillat einer nochmaligen Destillation unterworfen wird. Dieses zweite Destillat gibt beim Behandeln mit Natronlauge keine Phenole mehr ab, so dass man es mit Schwefelsäure reinigen kann. Man behandelt zuerst bei 85 bis 90° im ausgebleiten eisernen Doppelboilerkessel mit 3 Proc. Schwefelsäure von 66° B., lässt absetzen, zieht das Naphtalin von der harzigen Schwefelsäure ab und behandelt dieses Naphtalin nochmals bei derselben Temperatur mit 6 Proc. Schwefelsäure von 66° B., destillirt dieses Naphtalin und lässt das Destillat in grossen Schalen unter langsamer Abkühlung krystallisiren. Auf diese Weise kann man ein Naphtalin erhalten, welches zwei Jahre dem Lichte ausgesetzt, völlig weiss bleibt.

Beim Auffangen des Anthracens ist das Aussehen der Krystalle auf einer dem Destillate entnommenen Probe maassgebend. Der Ungeübte thut wohl daran, durchs Thermometer Vergleiche anzustellen. Das Anthracenöl lässt man erkalten, wobei das Rohanthracen auskrystallisirt, das von den Oelen mittels einer Filterpresse getrennt wird. Dieses etwa 28proc. Rohanthracen löst man in der Wärme in einem doppelwandigen, für Dampfheizung und Wasserkühlung eingerichteten und mit Rührwerk versehenen Apparat in 120 Proc. Creosotöl, dem die Phenole durch Behandeln mit Natronlauge entzogen sind. Dieses Creosotöl, von 220 bis 320° siedend, eignet sich sehr zur Entfernung des Paraffins im Anthracen. Die Anthracenlösung wird unter Wasserkühlung kalt gerührt und durch eine Filterpresse gedrückt. Das so erhaltene Anthracen hat 36 bis 40 Proc. nach der Luck'schen Analyse und enthält häufig noch geringe Mengen Paraffin. — Zur Untersuchung auf Paraffin erhitzt man 2 Grm. Anthracen in einem Porzellantiegel mit 10 Kubikcentim. concentrirter rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade etwa 30 Min., wobei sich das Paraffin auf der Oberfläche der Lösung in Form von Oeltropfen ausscheidet, nach deren Mengenverhältnissen man in England eine Scala von 6 Anthracentypen in Gebrauch hatte, nämlich: 1) Barely trace. 2) Trace. 3) Minute proportion. 4) Minute proportion objectionable. 5) Moderate. 6) Much. 7) Large proportion. Soll das Anthracen noch hochprocentiger gemacht werden, so kann man dies ebenfalls durch nochmaliges Waschen mit Theerölen erreichen, jedoch geht auf diese Weise auch viel Anthracen in Lösung. Ein reines Produkt erreicht man durch Destillation des etwa 36proc. Anthracens mit 30 Proc. Aetzkali. Man

destillirt das Anthracen in liegenden schmiedeeisernen oder gusseisernen Kesseln von 1,2 Meter Durchmesser und 2,2 Meter Länge und einem Inhalte von etwa 2600 Liter. Die Feuergase gehen durch 2 Kanäle am Boden des Kessels entlang, welche gegen die direkte Einwirkung der Feuergase durch feuerfeste Platten geschützt ist, und ziehen dann noch an den Seiten des Kessels hin. Das Destillat läuft durch einen Luftkühlzylinder in eiserne Pfannen, in denen das Anthracen krystallisirt, welches nun 48 Proc. nach L u c k hat. Der im Kessel verbleibende carbazolhaltige Kalirückstand wird, da derselbe an der Luft sehr leicht entzündlich, sofort nach der Destillation unter Luftabschluss in eiserne transportable Kasten abgezogen, erkalten gelassen und auf freiem Roste in einem Ofen auf Rohpotasche verbrannt, wobei man jedoch zwischen Kamin und Abzugskanal eine Flugkammer einschalten muss, um den feinen Kalistaub nicht in die Luft wandern zu sehen. Der Anthracenverlust bei dieser Reinigung mit Aetzkali beträgt bei guten Sorten 2 Proc., bei schlechten sogar 12 Proc. Will man nun noch hochprocentigeres Anthracen haben, so kann dieses über Kali destillirte Anthracen leicht in 70proc. Waare übergeführt werden, indem man dasselbe in 140 Proc. Schwerbenzol, von 140 bis 170° siedend, löst, kalt rührt, presst und das noch anhaftende Schwerbenzol durch Erwärmen mit indirektem Dampfe wiedergewinnt. Der Gesamtverlust an Schwerbenzol bei gut eingerichtetem Grossbetriebe beträgt 2,5 Proc. Anstatt Schwerbenzol kann man auch mit Natronlauge gewaschenes Creosotöl verwenden und entfernt man nach dem hydraulischen Pressen das anhaftende Creosotöl mit direktem, unter einem Siebboden abströmendem Dampfe. Nach dem Waschen des Anthracens enthält das Schwerbenzol grosse Mengen von Phenanthren und Oelen, sowie auch noch Anthracen gelöst, von denen das Benzol durch direkten und indirekten Dampf getrennt wird. Das Rohphenanthren und die beim hydraulischen Pressen ablaufenden Oele enthalten bis 8 Proc. Anthracen. Aus dem Phenanthren gewinnt man dasselbe, indem man dem destillirten Anthracen bei der Reinigung mit Benzin etwa 20 Proc. Phenanthren zusetzt. Aus den Pressölen kann man nur durch fractionirte Krystallisation im Winter das Anthracen vortheilhaft gewinnen. Bei den heutigen Anthracenpreisen empfiehlt es sich jedoch, diese Abfälle direkt an die Theerdestillationen abzustossen, die solche mit dem Rohtheere destilliren oder zur Pechveredlung benutzen.

Der Werth des Steinkohlentheerpeches richtet sich nach dem Gehalte an Oelen, der durch Lösen des Pechs in Benzol, Filtriren, Auswaschen der Kohle und Verdampfen des Benzols bestimmt wird, wobei man zugleich das Gewicht der beigemengten Kohle erhält. Eine andere, heute meistens noch von den Briquettesfabriken geübte Bestimmung der Qualität des weichen Steinkohlentheerpeches besteht darin, dass man ein Stückchen dieses Pechs von etwa 100 Millim. Länge und 10 Millim. Stärke 2 Minuten lang in Wasser von 60° hält; das Stückchen Pech muss sich nach dieser Zeit biegen lassen, ohne zu zerbrechen. Für härtere Sorten gilt die Temperatur von 70°. — Die Destillation des

Steinkohlentheerpechs wird fast nur in England ausgeführt. Der eigentliche Verkokungsraum besteht aus einem schmiedeeisernen halbkugelförmigen Mantel mit einem Futter und einer Herdsohle aus feuerfesten Steinen. Unter der auf einem flachen Gewölbe ruhenden Herdsohle führen möglichst viele parallele Feuerkanäle hin, und zwar werden die auf der einen Seite des Durchmessers liegenden Kanäle von der linken Seite und die auf der anderen Seite liegenden von der rechten Seite geheizt. An dem Mantel ist ausser dem zum Füllen dienenden Mannloch und der zum Entleeren dienenden Oeffnung noch das Destillationsabzugsrohr angebracht, welches bloss Luftkühlung hat. Diese Oefen werden mit je 1000 Kilogr. Steinkohlentheerpechs beschickt, und dauert die Destillation 12 Stunden, so dass in 24 Stunden mit 1 Ofen 2000 Kilogr. Asphalt destillirt werden. Das Destillationsprodukt wird besonders in den Gruben als Drahtseilschmiere gegen die Einwirkung der Grubenwasser angewendet. Der bei der Destillation erzielte Koks hat nur 2 Proc. Asche und wird mit Vorliebe von den Eisengiessereien gekauft. Ein solcher Ofen kostet in England fertig 3600 Mark. Die Ausbeute beim Destilliren des Steinkohlentheerpechs in obigen Oefen betrug 33 Proc. Oele, 50 Proc. Koks.

Die bei der Benzolreinigung erhaltene Abfallsäure wird mit organischen Stoffen erhitzt, die gebildete Schwefligsäure mit Hülfe eines K ö r t i n g 'schen Strahlapparates durch eine Reihe von Gefässen gesogen, von denen die ersten zum Theil Wasser und zum Theil concentrirte Schwefelsäure enthalten, während die letzten, welche enge und sehr hohe Cylinder vorstellen, mit frisch ausgeglühter Holzkohle angefüllt sind, um das Gas möglichst von Empyrheuma zu befreien. Unmittelbar hinter diesen Cylindern folgt das Zersetzungsgefäss, welches das carbolsaure Natron enthält, und an welchem der K ö r t i n g 'sche Apparat angebracht ist. Das Schwefligsäuregas tritt durch einen Ring mit vielen kleinen Oeffnungen in die Flüssigkeit ein, und es ist dafür Sorge getragen, dass man den Strom jeder Zeit in ein anderes Gefäss umschalten kann. Sobald man sich durch Probenahme davon überzeugt hat, dass die Zersetzung beendet ist, trennt man die obenauf schwimmende, rohe Carbonsäure vom schwefligsauren Natron. Letzteres fliesst direkt in einen Kessel, in welchem es durch eine entsprechende Menge Aetzkalk caustificirt wird. Der entstehende schwefligsaure Kalk kann zur Entwicklung von Schwefligsäure benutzt werden, während die caustische Lauge wieder zum Ausziehen der Carbonsäure in den Kreislauf der Fabrikation zurückwandert. Man hätte auf diese Weise noch neben der Verwerthung der Abfallsäure den doppelten Vortheil erzielt, dass die Natronlauge nicht verloren geht, und dass man auch die in den bei dem seit her üblichen Verfahren abgehenden Glaubersalz- oder Kochsalzlösungen aufgelöste oder schwebende Carbonsäure in der caustificirten Lauge wiedergewinnt.

J. Lennard (Engl. P. 1883 Nr. 4547) will das bei der Theerdestillation erhaltene heisse Pech in Gruben ablassen, in denen

Röhren liegen, durch welche der kalte Theer zum Destillirapparat gepumpt wird, um die Wärme auszunutzen.

Das Thioxen des Steinkohlentheeres, aus Xylolreinigungssäure dargestellt, wurde von J. Messinger¹⁾ mit Brom behandelt, bis sich schliesslich Octobromthioxen, $C_4Br_8S(CBr_3)_2$, bildete, so dass sich also sämtliche 8 Wasserstoffatome durch Brom ersetzen lassen. Das reine Thioxen, $C_4H_8S(CH_3)_2$, ist eine wasserhelle, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruche und dem Siedepunkt 136,5 bis 137,5 (corrigirt). Die Verbindung zeigt die Laubenheimer'sche Reaction in ausgezeichneter Weise und zwar beobachtet man einen stark roth-violetten Farbenton.

Bei der Verarbeitung der hochsiedenden Antheile der rohen Carbolensäure, der sogen. Cresylsäure, wurde von H. Köhler²⁾ ein gusseiserner Kessel mit den von etwa 205° an aufwärts siedenden Rückständen beschickt. Das verwendete Produkt war völlig frei von Kohlenwasserstoffen. Bei der Destillation gingen etwa $\frac{2}{3}$ desselben ohne auffällige Erscheinungen als schwach gelb gefärbtes Oel über. Dann aber stieg das im Helm des Kessels angebrachte Thermometer plötzlich bis über 300° und aus dem Kühler wurden mit Heftigkeit dicke, weisse Dämpfe ausgestossen, während das Destillat in der Vorlage eine butterartige Beschaffenheit annahm. Die Entfernung des Feuers vermochte den Verlauf der Reaction nicht mehr zu mässigen. Beim Oeffnen des Kessels fand sich derselbe bis fast zur Hälfte angefüllt mit einer schwammigen, aufgeblähten Kohle. Das Destillat, welches während der heftigen Reaction erhalten worden war, bestand aus einem Krystallbrei, welchem durch Behandeln mit Natronlauge leicht der flüssige Antheil (Phenole) entzogen werden konnte. Der feste Antheil erinnerte in seinem Aeusseren lebhaft an das Rohanthracen, wie es in Theerdestillationen gewonnen wird, und enthielt 35 Proc. reines Anthracen. Danach wird man nicht fehl gehen, wenn man die anderen Bestandtheile desselben ohne weiteres als die Kohlenwasserstoffe des Rohanthracens: Methylanthracen, Phenanthren u. s. w., anspricht, was auch durch ihr Verhalten im Allgemeinen bestätigt wird. Bei späteren Destillationen desselben Produktes im gleichen Kessel ist diese Erscheinung nie mehr beobachtet worden und Köhler ist geneigt, die Ursache der Zersetzung einer örtlichen Ueberhitzung des Kessels zuzuschreiben. Jedenfalls ergibt diese Beobachtung, dass aus phenolartigen Verbindungen des Steinkohlentheeres, welche sich schon in den leichter siedenden Antheilen desselben vorfinden, unter geeigneten Umständen Anthracen gebildet werden kann. Von verschiedenen Chemikern wird die Ansicht vertreten, dass die Hauptmenge des aus dem Steinkohlentheere dargestellten Anthracens während der Destillation des Theeres gebildet wird, weil man gefunden haben will, dass die Ausbeuten wesentlich verschieden sind, je nachdem die Flamme die

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 563.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 859.

Destillationsblase ganz oder nur zum Theil umspült. Diese Ansicht wird durch die genannte Beobachtung unterstützt.

K. E. Schulze¹⁾ hat im Steinkohlentheere nun auch eine Carbonsäure und zwar Benzoësäure gefunden; dieselbe geht beim Behandeln der Oele mit Lauge zur Gewinnung des Phenoles mit in dieselben über und kann aus dessen Destillationsrückständen gewonnen werden. Durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Anilin, dessen Vorhandensein im Steinkohlentheere ja bekannt ist, entsteht Phenylisocyanid, das bei der hohen Temperatur der Gasretorten sofort sich in Benzonitril umsetzt und als solches in den Theer übergeht. Bei der nachfolgenden Destillation derselben nimmt es die Elemente des Wassers auf und geht dabei unter Abspaltung des Stickstoffes als Ammoniak in Benzoësäure über. Man könnte noch die Annahme machen, dass die Benzoësäure sich bereits bei der Steinkohlendestillation bildet; doch widerspricht dem die Reaktionsfähigkeit und Unbeständigkeit der Säure bei so hoher Temperatur. Derselbe hat das sogen. Grünöl, welches durch Filtration vom Rohanthracen gewonnen wird, unter Druckverminderung fractionirt. Bei 80° ging wesentlich Wasser über, bis 125° ein dünnflüssiges, nach Xylenolen riechendes Oel, bis 150° ein ähnliches, dickflüssigeres Oel, bis 200° ein rothes Oel, welches Krystalle aus α - und β -Naphthol abscheidet. Beim Erhitzen der Steinkohlen entstehen zunächst Phenole. Diese Phenole spalten theilweise Wasser ab und geben so Veranlassung zur Bildung hochsiedender Kohlenwasserstoffe; theils werden dieselben reducirt und ergeben niedrig siedende Kohlenwasserstoffe, theils werden die Moleküle ganz gespalten und liefern so das Leuchtgas, theils entgehen sie, sobald ein Gleichgewichtszustand zwischen den verschiedenen Reactionen eingetreten ist, unzersetzt der Einwirkung der hohen Temperatur.

B. Nickels²⁾ macht Bemerkungen über die (bekannte) Bestimmung der nicht nitrirbaren Stoffe in Handelsbenzol.

Nach C. Weinreb³⁾ bildet sich bei Einwirkung von Bromwasser auf Phenol nicht Tribromphenol, wie Landolt (J. 1871. 779) angibt, sondern Tribromphenolbrom, $C_6H_2Br_3OBr$. Dass Koppeschaar (J. 1876. 1002) bei der Titration richtige Zahlen erhält, erklärt sich daraus, dass das Tribromphenolbrom beim Zusatze von Jodkalium Tribromphenolkalium bildet: $C_6H_2Br_3OBr + 2KJ = C_6H_2Br_3OK + KBr + J_2$. Dennoch ist die Titration des Phenols mit Brom für reines Phenol brauchbar und würden bei Anwendung des von Koppeschaar vorgeschlagenen Salzes ($5NaBr + NaBrO_3$) anstatt Bromwasser genauere Zahlen erhalten werden. Für rohe Carbonsäure oder Theeröl ist diese Titrationsmethode nicht anwendbar. Abgesehen davon, dass das Theeröl ausser Phenol Homologe desselben und andere Verbindungen, welche auf Brom einwirken, enthält, gelingt es nicht leicht, das Phenol dem Theeröle mittels

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 615 u. 3032; Liebig's Annal. 227 S. 143.

2) Chemic. News 52 S. 171.

3) Monatsh. f. Chemie 1885 S. 506.

Wasser vollkommen zu entziehen. Lässt man hingegen das Theeröl als solches auf Bromwasser einwirken, so wirkt letzteres nur oberflächlich auf die Theerölkügelchen ein.

Das Rothwerden des Phenoles ist nach W. Fahlbusch¹⁾ durch die Gegenwart von einer Spur Eisen bedingt.

Zur Auffindung von Phenol in Kreosot versetzt P. Mc. Ewan²⁾ die Lösung (1:500) mit einigen Tropfen Salpeterätherspiritus und lässt Schwefelsäure darunterfliessen. Phenol gibt einen rosenrothen Ring. (Unsicher.)

M. J. Lazarus³⁾ versuchte zwei verschiedene Flüssigkeiten durch Destillation im Wasserdampfströme zu trennen. 25 Kubikcentim. Toluol und 25 Kubikcentim. Nitrobenzol gemischt, ergaben so:

Fraction	Temperatur	Volumen	Toluolgeh.	Nitrobenzolgeh.
1	90 bis 95°	21 Kubikcentim.	19 Kubikcentim.	—
2	95 bis 98°	6 „	3,5 „	—
3	98°	23 „	— „	23 Kubikcentim.

Wiedergewonnen wurden 22,5 Kubikcentim. Toluol und 23 Kubikcentim. Nitrobenzol. In gleicher Weise liessen sich Benzol und Nitrobenzol, Toluol und Xylol, Anilin und Nitrobenzol trennen. Das Verfahren ist dann mit Erfolg angewendet worden, um Jodthiotolen und Toluol, sowie Jodthioxen und Xylol von einander zu scheiden, was bisher mit grossen Schwierigkeiten und Verlusten verknüpft war, da die beiden Jodverbindungen schon bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen zersetzlich sind.

Ortho- und Paratoluidin lassen sich nach G. Lunge⁴⁾ neben einander durch das specifische Gewicht bestimmen, wobei vorausgesetzt wird, dass das Gemisch weder Wasser, noch Anilin oder Xylidin enthält. Ersteres wird durch Behandlung mit trockenem Aetzkali und darauf folgende Destillation entfernt, wobei gleichzeitig durch den festen Siedepunkt erkannt wird, ob nur Toluidine vorhanden sind. Metatoluidin kommt in dem aus Toluol durch Nitriren und Reduciren enthaltenen Gemenge nur in geringem Maasse vor und kann wohl für den vorliegenden Zweck vernachlässigt werden. Wenn die Beobachtungstemperatur nicht genau 15° ist, so muss man für je $\pm 1^\circ$ das beobachtete specifische Gewicht, wenn dieses über 1,0008 beträgt, um $\mp 0,0008$, wenn es unter 1,0008 beträgt, um $\mp 0,0007$ berichtigen. Die Tabelle ist nicht, wie sonst üblich, auf Wasser von 4°, sondern auf Wasser von 15° bezogen und zeigt die Eigengewichte⁵⁾ eines Gemisches von Orthotoluidin und Paratoluidin:

1) Pharm. Centralh. 1885 S. 6.

2) Pharm. Journ. Trans. 1885 S. 754.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 577.

4) Chem. Industrie 1885 S. 74.

5) Mechaniker J. G. Cramer in Zürich fertigt genauo Aräometer für obigen Zweck, welche natürlich ungewöhnlich grosse Körper haben müssen, mit unmittelbarer Ablesung auf $\pm 0,0001$ und mit in $\frac{1}{5}^\circ$ getheiltem genauem Thermometer zum Preise von 12 Franken an; ein entsprechend grosser Cylinder von etwa 33 Centim. Höhe kostet 4 Fr.

III. Gruppe. Chemische Fabrikindustrie; organisch.

Gew.	Ortho- toluidin Proc.	Spec. Gew.	Ortho- toluidin Proc.	Spec. Gew.	Ortho- toluidin Proc.
Bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°:					
37	100	1,0015	82	0,9994	66
36	99	1,0014	81	0,9993	64
35	98	1,0013	80	0,9992	63
34	97	1,0012	79,5	0,9991	62
33	96	1,0011	78,5	0,9990	61,5
32	95	1,0010	77,5	0,9989	61
31	94	1,0009	77	0,9988	60
30	93,5	1,0008	76	0,9987	59
29	92,5	1,0007	75	0,9986	58,5
28	91,5	1,0006	74	0,9985	58
27	91	1,0005	73	0,9984	57,5
26	90	1,0004	72,5	0,9983	56,5
25	89,5	1,0003	72	0,9982	56
24	88,5	1,0002	71	0,9981	55
23	88	1,0001	70	0,9980	54,5
22	87	1,0000	69	0,9979	54
21	86,5	0,9999	68,5	0,9978	53
20	86	0,9998	68	0,9977	52,5
19	85	0,9997	67	0,9976	51,5
18	84,5	0,9996	66,5	0,9975	51
17	83,5	0,9995	65,5	0,9974	50
16	82,5				
Bei 20°, bezogen auf Wasser von 15°:					
39	50	0,9984	46,5	0,9929	43
38	49,5	0,9983	46	0,9928	42
37	48,5	0,9982	45	0,9927	41
36	48	0,9981	44,5	0,9926	40
35	47,5	0,9980	44		

Versuche über die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Mischungen von Phenol und Parakresol ergaben folgende:

Proc. Phenol	Schmelzpunkt	Proc. Phenol	Schmelzpunkt
100	+ 40,5°	50	— 2,5
95	27,8	45	— 0,9
90	23,9	40	+ 1,2
85	20,3	35	3,5
80	16,7	30	6,7
75	12,6	25	12,4
70	8,6	20	16,2
65	4,70	15	20,8
60	0,75	10	25,9
55	— 2,5	5	28,5
		0	32,5

U. Nietzki¹⁾ erhielt durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kalium gen. Kohlenoxydkalium, welches beim Liegen an der Luft explosiv

¹⁾ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1883.

wird. Dasselbe ist als Hexaoxybenzolkalium, C_6O_6K , anzusehen, da es mit verdünnter Salzsäure Hexaoxybenzol gibt.

E. Fischer¹⁾ beschreibt die Herstellung von Benzoylacetone.

E. Nölting²⁾ löst 93 Grm. Anilin in 150 bis 200 Grm. Schwefelsäure von 66° B. und 2 Liter Wasser, gibt zu der mit Eis gekühlten Lösung 69 Grm. Natriumnitrit, lässt einige Zeit stehen, fügt dann 119 Grm. Salpetersäure von 1,335 spec. Gew. (= 63 Grm. Salpetersäure) hinzu und erhitzt am Rückflusskühler, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Sodann kehrt man den Kühler um und destilliert das Orthonitrophenol mit den Wasserdämpfen ab; im Rückstande bleibt das Paranitrophenol, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten wird. Die beiden Isomeren bilden sich ungefähr in gleichen Mengen. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung: $C_6H_5N_2SO_4H + HNO_3 = C_6H_4(NO_2)OH + N_2 + H_2SO_4$. Das Verfahren dürfte sich zur praktischen Darstellung der Phenole eignen. — Paratoluidin gibt in entsprechender Weise Metanitroparakresol.

A. W. Hofmann³⁾ bespricht die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide, — J. Schramm⁴⁾ den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen beim Bromiren aromatischer Verbindungen.

Zur Herstellung von chlorirtem Benzaldehyd will R. Gnehm (Amer. P. 315 932) Benzaldehyd mit Jod und Antimonpentachlorid in der Wärme behandeln.

Nach J. Zimmermann⁵⁾ gelang es nicht, durch Einleiten von Chlor in *p*-Nitrotoluol *p*-Nitrobenzylidenchlorid zu erhalten (vgl. J. 1883. 521). Trägt man dagegen *p*-Nitrobenzaldehyd allmählich in die doppelte Menge Phosphorpentachlorid ein, so beobachtet man, wie der Aldehyd unter Wärmeentwicklung in dem Phosphorpentachlorid zuerst schmilzt und sich dann auflöst. Ist aller Aldehyd eingetragen, so erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, lässt hierauf erkalten und giesst die Masse in Eiswasser ein. Dadurch scheidet sich der neue Körper als Oel ab, das aber alsbald krystallinisch erstarrt. Das so erhaltene *p*-Nitrobenzylidenchlorid ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser unlöslich. Aus erstgenanntem Lösungsmittel krystallisirt es in kurzen, fast farblosen und wohl ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkte 46°.

Aus Versuchen von B. Radziszewski⁶⁾ folgt, dass die Nitrile mit Wasserstoffsuperoxyd in Amide übergehen unter Entwicklung molekularen Sauerstoffes, entsprechend der Gleichung: $R.CN + 2H_2O_2 = R.CONH_2 + O_2 + H_2O$. Die Einwirkung erfolgt besonders leicht in alkalischer Reaction und bei einer Temperatur von etwa 40°. Besonders

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2131.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1338.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2734.

4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 350.

5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 996.

6) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 355.

schön lässt sich die Reaction zeigen, wenn man dazu solche Nitrile anwendet, deren Amide in Wasser schwer löslich sind, wie z. B. die aromatischen Nitrile, Kapronamid, Cyan u. s. w. Wenn man z. B. zu Wasserstoffsperoxyd Benzotrinitril und etwas Kalilauge hinzufügt, so geht bei der Brutttemperatur nach einigen Minuten beim heftigen Schütteln die ganze Menge des Nitrils in vollkommen reines krystallisirtes Benzamid über. Die Reaction verläuft quantitativ.

Um nach E. Bamberger¹⁾ den Nachweis der Orthostellung zweier Carbonylgruppen in Orthodiketonen möglichst schnell zu erbringen, löst man eine Spur der zu untersuchenden Verbindung in Alkohol und fügt zu der heissen Lösung einen Tropfen Alkalilauge, indem man den Zutritt der Luft möglichst zu verhindern sucht; es tritt eine dunkelrothe bei concentrirten Lösungen fast schwarze Farbe auf, welche beim Schütteln mit Luft wieder verschwindet. Diese Reaction zeigen Phenanthrenchinon, Retenquinon, Dibromretenquinon, Chrysochinon und Benzil.

Nach E. Lellmann²⁾ sind Orthodiamine von ihren Isomeren dadurch zu unterscheiden, dass die Dirhodanate der ersteren beim Erhitzen auf 120 bis 130° Thioharnstoffe der allgemeinen Formel $C_xH_y(NH)2CS$ bilden, welche durch heisse alkalische Bleilösung nicht entschwefelt werden, zum Unterschiede von den unter denselben Operationsbedingungen entstehenden Verbindungen $C_xH_y(NHCSNH_2)_2$ der Meta- und Parareihe, welche eine solche Lösung sofort schwärzen. Man versetzt daher ein Salz des zu untersuchenden Diamins in wässriger Lösung mit Rhodanammonium, dampft zur Trockne, erhitzt 1 Stunde lang auf etwa 120°, wäscht gut mit Wasser aus und behandelt sodann den Rückstand mit alkalischer Bleilösung. War ein Orthodiamin vorhanden, so bleibt selbst die siedende Lösung wasserhell, während bei Meta- und Paraabkömmlingen augenblicklich Schwärzung eintritt. Wird die Probe mit 2 Mol. Allylsenföhl verbunden, so tritt, wenn ein Orthodiamin vorhanden ist, nach dem Schmelzen sofort krystallinisches Erstarren des grösseren Theiles des Röhrcheninhaltes ein, oder letzterer zerfällt unter Abscheidung einer geringen Menge Flüssigkeit. Zur Sicherheit kann man auch einige Decigramm des Produktes bis zur Zersetzung erhitzen, den festen Rückstand vom flüssigen durch Abpressen befreien, ersteren einmal umkrystallisiren und mit alkalischer Bleilösung behandeln; es darf keine Schwärzung eintreten, da beim Orthodiamin folgender Vorgang stattfindet: $C_xH_y(NHCSNHC_3H_5)_2 = C_xH_y(NH)2CS + CS(NHC_3H_5)_2$. Bei einem Metadamin tritt dagegen vollständiges bleibendes Flüssigwerden ein; zur Prüfung schmilzt man den Thioharnstoffabkömmling vorsichtig in einem Schwefelsäurebade, welches 5 bis 8° über die mit dem Capillarröhrchen beobachtete Schmelztemperatur erhitzt ist; die Schmelze erstarrt in der Regel nach dem Entfernen des Bades glasig und lässt sich nach einmaligem Umkrystallisiren wieder als unverändertes Produkt erkennen.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 865.

2) Liebig's Annal. 228 S. 248.

Lag ein Paradiamin vor, so tritt ebenfalls vollständiges Schmelzen, aber auch gänzliche Zersetzung ein.

Nach Angabe der Chemischen Fabrik, vormals Hofmann u. Schöten sack in Ludwigshafen (D. R. P. Nr. 29 929) zerfällt Carbanilid bei höherer Temperatur unter der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd in Phenylcyanat und Salzsäure; die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung: $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2 + \text{COCl}_2 = 2\text{HCl} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CO}$. Dieselbe Umlagerung erfahren die Anilinsalze, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl} + \text{COCl}_2 = 3\text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CO}$. Zur Darstellung des Phenylcyanates im Grossen werden die erwähnten Stoffe in eisernen Kesseln zum Schmelzen gebracht, dann wird bei einer Temperatur zwischen 200 und 300° Chlorkohlenoxyd übergeleitet. In dem Salzsäurestrom geht das Cyanat in berechneter Menge über; dasselbe besitzt nach einmaligem Destilliren den festen Siedepunkt 163°.

H. Tessmer¹⁾ bespricht die Verbindungen des Phenylcyanates, — L. Knorr²⁾ die des Phenylhydrazins.

Zur Herstellung von Diamidotriphenylmethan erhitzt G. Mazzara³⁾ 45 Th. Benzaldehyd, 90 Th. Anilin, 100 Th. Salzsäure einige Stunden, mischt mit Wasser, filtrirt und fällt mit Natronlauge.

Behandelt man nach K. E. Schulze⁴⁾ die rohe Reinigungssäure, welche durch 3- bis 4stündiges Schütteln von 20 Th. constant siedendem Steinkohlentheerbenzol mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure erhalten wird, mit Wasserdampf, so erhält man aus 1 Kilogramm Säure nur wenige Tropfen eines Thiophenhaltigen Oeles und grosse Mengen Schwefligsäure, während sich auf der Oberfläche der Schwefelsäure eine theerige, allmählich bröcklich werdende Schicht abscheidet. Verdünnt man die Reinigungssäure dagegen sofort nach der Trennung vom Benzol mit dem gleichen Volumen Wasser und unterwirft die verdünnte Säure nach Abtrennung vom ausgeschiedenen Oele sogleich der Behandlung mit Wasserdampf, so gewinnt man etwa 3,5 Vol.-Proc. der angewendeten Säure an Rohthiophen, während nur noch geringe Mengen Schwefligsäure auf eine theilweise Zersetzung der Thiophensulfosäure hindeuten. Wartet man auch nur wenige Stunden bis zur Verarbeitung der verdünnten Säure, so sinkt die Ausbeute beträchtlich. Das so erhaltene Rohthiophen zeigt nach dem Waschen mit etwas Natronlauge und Trocknen 0,95 bis 1 spec. Gew. Bei der Destillation sieden etwa 80 Proc. zwischen 84 bis 90°, der Rest siedet bis über 170° hinauf. Bei einer sorgfältigen Fractionirung des Rohthiophens in einem kleinen gläsernen Columnenapparate erhielt Schulze 83 Proc. bei 84° siedendes Produkt von 1,1 spec. Gew. Aus den höher siedenden Verunreinigungen des Thiophens konnte er Xylol und Mesitylen-Pseudocumol isoliren; die noch höher siedenden Theile bestanden augenscheinlich aus polymerisirten Fett-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 968.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 931 u. 2256.

3) Gazz. chim. 15 S. 50.

4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 497.

kohlenwasserstoffen. Aus 4000 Kilogramm. Benzol erhielt er 70 Gramm. Xylole bei 137 bis 140° siedend und 41 Gramm. bei 160 bis 170° siedend Trimethylbenzole. Diese Kohlenwasserstoffe waren selbstredend als solche im Benzol enthalten, gingen beim Behandeln mit Schwefelsäure in diese über und wurden wie das Thiophen in Freiheit gesetzt. Wenn man die Reinigungssäure mit 2 bis 3 Raumtheilen Wasser verdünnte, so blieb die Ausbeute an Rohthiophen die gleiche; dasselbe war aber nahezu rein, da die Xylolsulfosäure bei dieser Verdünnung durch Wasserdampf nicht mehr gespalten wird.

Um aus Theerbenzol reines Thiophen abzuscheiden, wurden nach V. Meyer¹⁾ 2000 Kilogramm. reines, innerhalb der Grenzen eines halben Grades siedendes Theerbenzol während 6 Stunden mit 100 Kilogramm. concentrirter Schwefelsäure andauernd geschüttelt und die 90 Kilogramm. betragende schwarze Säureschicht abgesondert. Von dieser Säure wurden 20 Kilogramm. in üblicher Weise auf Bleisalz verarbeitet und es wurden 3,2 Kilogramm. eines Rohsalzes gewonnen, welches bei der trockenen Destillation mit Salmiak chemisch reines Thiophen lieferte. Aus je 1 Kilogramm. des Bleisalzes wurden 135 Gramm. Thiophen erhalten. Das verarbeitete Benzol gibt also schliesslich 1944 Gramm. reines Thiophen (vgl. J. 1884. 491).

Wird nach J. Volhard und A. Erdmann²⁾ zur Synthese des Thiophens eine Mischung von Bernsteinsäureanhydrid und Phosphor-pentasulfid erhitzt, so beginnt bei 140° eine heftige Reaction, welche sich unter Wärmeentbindung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff vollzieht. Das Destillat wird durch Schütteln mit Natronlauge von über riechenden, schwer flüchtigen Stoffen befreit, mit Natrium digerirt und fractionirt. Sehr viel bessere Ausbeute an Thiophen liefert ein Gemisch aus bernsteinsaurem Natron und Phosphortrisulfid. Man erhitzt in einer Retorte über freiem Feuer. Sobald die Reaction an einer Stelle begonnen hat, was an dem Dunkelwerden der Masse und der eintretenden Gasentwicklung zu bemerken ist, schreitet sie von selbst fort, ohne dass man nöthig hätte, weiter zu erwärmen. In der Vorlage sammelt sich eine leicht bewegliche Flüssigkeit neben geringen Mengen einer halbfesten Masse, während der Retortenhals sich mit einem gelben krystallinischen Sublimat überzieht. Man destillirt den flüchtigeren Antheil des Uebergegangenen aus dem Wasserbade ab, digerirt denselben mit Aetznatron und rectificirt schliesslich über Natrium. Aus je 100 Gramm. Natriumsuccinat wurden so mit dem gleichen Gewichte Phosphortrisulfid 20, 23 bezieh. 22,5 Gramm., mit dem doppelten Gewichte Phosphortrisulfid 25 Gramm. reines Thiophen, also beiläufig die Hälfte der möglichen Ausbeute erhalten.

Weniger ausgiebig ist die von C. Paal³⁾ angegebene Bildung von Thiophen aus Schleimsäure. — Zur Herstellung von Thioxen.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2641.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 454.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 367, 456 u. 2251.

C_6H_5S . werden 3 Th. Acetonylacetone mit 2 Th. feingepulvertem Phosphorpentasulfid (oder P_2S_5) im Einschmelzrohr ungefähr 1 Stunde auf 140 bis 150° erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Thioxen als fast farblose Flüssigkeit auf dem überschüssigen Schwefelphosphor aus und wird von letzterem abgegossen. Es enthält beträchtliche Mengen Schwefel gelöst, von welchem man es durch Destillation befreit. Nach nochmaliger fractionirter Destillation über Natrium erhält man ungefähr 50 bis 60 Proc. der theoretischen Ausbeute an vollkommen reinem Thioxen. In reichlicher Menge entsteht dasselbe auch beim Kochen von Acetonylacetone mit Schwefelphosphor am Rückflusskühler. Das Thioxen stellt eine farblose, leicht bewegliche und leichtflüchtige Flüssigkeit von schwachem, aber unangenehmem Geruche dar, welche bei 134 bis 135° (unverr.) siedet. Mit Isatin und Schwefelsäure liefert es eine in der Kälte kirschrothe Färbung, welche beim Erwärmen in Rothbraun übergeht. — Setzt man zu einer Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig Thioxen und hierauf concentrirte Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit nach kurzem Stehen prachtvoll violett. Eine Lösung von Benzoylameisensäure in concentrirter Schwefelsäure gibt auf Zusatz des Thiophenderivats eine dunkelrothbraune Farbenreaction. In Wasser gegossen scheidet sich das Condensationsprodukt in Form schön gelbgefärbter Flocken ab, die sich in Aether mit gelber Farbe lösen. Das Thioxen besitzt, wie schon erwähnt, die Eigenschaft, Schwefel in erheblicher Menge zu lösen.

Nach V. Meyer¹⁾ bildet sich ferner Thiophen, wenn man Schwefeläthylidämpfe durch ein glühendes Rohr leitet, — oder Leuchtgas, bezieh. Äthylen über heissem Pyrit, — beim Erhitzen von Crotonsäure mit Schwefelphosphor u. s. w. — Zur Gewinnung von Bromthiophen wurden 200 Kilogr. Theerbenzol mit 12 Kilogr. Brom nach und nach zusammengebracht und geschüttelt. Die bald entfärbte Flüssigkeit wurde mit Natronlauge gewaschen und das Oel, welches nach dem Abdestilliren des Benzols zurückblieb, im Wasserdampfströme destillirt. Es entstanden 3,8 Kilogr. einer schweren Flüssigkeit. 100 Grm. des rohen Oeles wurden zur Zerstörung von Additionsprodukten einige Stunden mit alkoholischem Kali gekocht, dann, nachdem der Alkohol vertrieben war, mit Wasserdampf destillirt. Das sich abscheidende Oel wurde von der wässrigen Schicht getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Das getrocknete Oel wog 81 Grm. Durch mehrmaliges Fractioniren konnten daraus 31,7 Grm. bei 203 bis 207° siedendes Dibromthiophen gewonnen werden. Aus dem zwischen 140 bis 165° siedenden Gemisch von Mono- und Dibromthiophen wurde eine Fraktion von 5 Grm. erhalten, die constant bei 149 bis 151° und sich als rohes Monobromthiophen erwies. 1 Kilogr. Rohöl, ebenso verarbeitet, gab 360 Grm. reines Dibromthiophen. Sonach lassen sich aus 200 Kilogr. Benzol etwa 1400 Grm. Dibromthiophen gewinnen.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 217, 1326 u. 1488.

Nach R. Schiff¹⁾ siedet Thiophen bei 84°.

Chinoline. F. Just²⁾ bespricht die Synthesen in der Chinolinreihe, — A. Bernthsen³⁾ die vom Chinolin ableitbaren Ammoniumbasen, — W. La Coste⁴⁾ das Jodchinolin C_9H_6JN . Erhitzt man reines, aus dem Dichromat dargestelltes Chinolin mit etwas weniger als der zur Bildung der Monoverbindung berechnete Menge Jod und Quecksilberoxyd unter Zusatz von concentrirter Jodkaliumlösung im zugeschmolzenen Rohr auf 160 bis 170°, so erfolgt die Einwirkung sehr leicht und vollständig; man erhält eine braune, harzige Masse, welche nach einiger Zeit krystallinisch wird und beim Erwärmen zu einem dicken Oel schmilzt. Um aus diesem das Jodchinolin zu isoliren, erwärmt man zunächst mit etwas Schwefligsäure, um geringen Mengen von Jodadditionsprodukten zu zerlegen, fügt dann Natronlauge im Ueberschuss hinzu, erhitzt noch einige Zeit gelinde und destillirt dann das Jodchinolin mit Wasserdampf ab oder entzieht es der beim Erkalten zu einem braunen, krystallinischen Kuchen erstarrenden Masse mit Aether und reinigt es nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther oder Alkohol unter Anwendung von Thierkohle. Enthält das Reactionsprodukt noch unverändertes Chinolin in grösserer Menge, so destillirt man dieses ab und behandelt den Rückstand wie angegeben, oder man führt das Jodchinolin in das in verdünnter Salzsäure ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat über und befreit es auf diese Weise von dem in Wasser leicht löslichen salzsauren Chinolin.

O. Döbner und W. v. Miller⁵⁾ haben neben α -Methylchinolin oder Chinaldin, $C_8H_4(N.C.CH_3)(CH.CH)$, Siedepunkt 240°, β -Methylchinolin, $C_8H_4(NCH)(CH.C.CH_3)$, Siedepunkt 250°, des γ -Methylchinolin oder Cincholepidin, $O_6H_4(NCH)(C.CH.CH_3)$, Siedepunkt 256° untersucht. Es wurde festgestellt, dass die drei im Pyridinkern methyilirten Chinoline bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure die entsprechenden Chinolincarbonsäuren liefern: das Cincholepidin die Cinchoninsäure, das Chinaldin die Chinaldinsäure, das β -Methylchinolin die β -Chinolincarbonsäure.

Lässt man nach A. Claus und Th. Kramer⁶⁾ zu 120 Th. rauchender Salpetersäure und 150 Th. Schwefelsäure 30 Th. Chinolin, in concentrirter Salpetersäure gelöst, unter Abkühlen langsam zutropfen, und erhitzt dann auf dem Wasserbade 12 bis 15 Stunden lang, so dass die Temperatur 80° nicht übersteigt, dann erhält man namentlich zwei Mononitro- und ein Dinitrochinolin: Giesst man nach dem Erkalten das Reaktionsgemisch in eine gleiche Menge Wasser und neu-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1601.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2632.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 29.

4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 780.

5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1640.

6) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1244.

tralisirt dann mit einer concentrirten Natronlösung so weit, dass die Schwefelsäure vollständig, die Salpetersäure dagegen nur zum geringen Theil abgestumpft ist, dann fällt beim Abkühlen der heissgewordenen Lösung ein lockerer, voluminöser, schwach gelbgefärbter Niederschlag aus, der kein *o*-Nitrochinolin enthält. Dieses, das als leicht lösliches salpetersaures Salz in Lösung ist, wird erst abgeschieden, wenn das stark salpetersaure Filtrat von der ersten Abscheidung mit Natronlauge übersättigt wird, und zwar erhält man auf diesem Wege das *o*-Nitrochinolin gleich vollständig rein, so dass es nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol sofort den Schmelzpunkt 89° besitzt. Die erwähnte erste Ausscheidung aus der noch stark salpetersauren Lösung lässt sich einfach durch Behandeln mit kochendem Wasser in zwei verschiedene Stoffe zerlegen, von denen der in Wasser unlösliche ein Dinitrochinolin mit dem Schmelzpunkt 182 bis 183° , α -Dinitrochinolin, ist, während die in Wasser leicht lösliche Verbindung das salpetersaure Salz eines neuen Mononitrochinolins, dessen Schmelzpunkt bei 72° liegt, darstellt. Wendet man für den Nitrirungsprocess ein energischer wirkendes Nitirungsgemisch an, oder erhitzt man unter Anwendung einer grösseren Menge des gewöhnlichen Gemisches über freiem Feuer auf höhere Temperatur, so wird noch ein zweites Dinitrochinolin gebildet, während Metanitrochinolin unter diesen Umständen gar nicht entsteht, und die Menge des *o*-Nitrochinolins um so mehr abnimmt, je länger das Erhitzen fortgesetzt wird. — Das *o*- und *p*-Nitrochinolin gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridindicarbonsäure.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp¹⁾ schieden aus einem Steinkohlentheerchinolin das isomere Isochinolin, C_9H_7N , ab.

O. W. Fischer²⁾ gibt Beiträge zur Kenntniss der Dichinolyle, — W. La Coste³⁾ untersuchte das Para- und Orthophenylchinolin.

C. Engler und P. Riehm⁴⁾ haben 1 Mol. salzsaures Anilin mit 2 Mol. Aceton etwa 3 Tage lang auf 180° erhitzt. Mit Wasser ausgekocht, erhält man durch fractionirte Fällung mit Natronlauge zunächst eine rothbraune Base, aus welcher Farbstoffe erhalten werden können, dann eine Abscheidung, welche die noch näher zu beschreibende Chinolinbase enthält, und schliesslich noch unverändertes Anilin. Die in der mittleren Fraction enthaltene basische Substanz kann man entweder erst mit Wasserdämpfen übertreiben und so von den noch höher siedenden Basen trennen, oder einfach durch Aufnahme mit Aether und Verjagen des letzteren fractionirt destilliren. Aus dem von 250 bis 280° übergehenden Theile erhält man auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Ausscheidung des schwefelsauren Salzes der neuen Chinolinbase, welches durch Umkrystallisation aus Alkohol zu reinigen ist. In

1) Rev. trav. chim. des Pays-Bas 4 S. 125.

2) Monatsh. f. Chemie 1885 S. 546.

3) Liebig's Annal. 230 S. 1.

4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2245.

der Voraussetzung, dass das Aceton erst in Mesityloxyd übergehe, ehe durch Einwirkung auf Anilin ein Chinolin bildet, wurde auch Mesityloxyd auf Anilin zur Einwirkung gebracht. In der That erhält man durch Erhitzen molekularer Mengen von Mesityloxyd und salzsaurem Anilin auf 130° die gesuchte Base. Das saure chromsaure Salz, $(C_{11}H_{11})_2Cr_2O_7H$, krystallisirt in langen orangefarbenen Nadeln, das salzsaure Salz $C_{11}H_{11}NHCl$, in flachen Nadeln. Die aus dem schwefelsauren Salz mittels Natronlauge ausgeschiedene freie Base bildet eine schwach gelblich gefärbte, verhältnissmässig dünnflüssige, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die einen dem Chinolin sehr ähnlichen Geruch besitzt und bei 263 bis 265° (uncorrigirt) siedet. Alle ihre Salze besitzen einen stark bitteren Geschmack. Beim Erwärmen des schwefelsauren Salzes mit dem 4fachen Gewichte 10procentiger rauchender Schwefelsäure bildet sich eine in Nadeln krystallisirende Sulfosäure. Die Bildung der neuen Base geht aller Wahrscheinlichkeit nach unter Einwirkung von 2 Mol. Aceton auf 1 Mol. Anilin vor sich: $C_6H_5NH_2 + 2C_3H_6O \rightarrow C_{11}H_{11}N + CH_4 + 2H_2O$. Demnach ist die Base voraussichtlich α - γ -Dimethylchinolin.

A. Feer und W. Königs¹⁾ untersuchten das Methylhydrochinolin oder Kairolin, welches vortheilhaft durch Reduktion des Chinolinjodmethyلاتes mit Zinn und Salzsäure erhalten wird. Chinolinjodmethylat wurde in der 10fachen Menge concentrirter Salzsäure gelöst und unter anfangs gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade $1\frac{1}{2}$ Theile granulirtes Zinn allmählich eingetragen. Nach einiger Zeit scheidet sich ein röthliches Zinndoppelsalz ab, dessen Farbe nachher in weiss übergeht, und welches sich schliesslich wieder vollkommen löst. Wenn all Zinn gelöst ist, wird die Flüssigkeit in einer Schale stark concentrirt, dann in einem Kolben nach dem Erkalten mit möglichst starker Natronlauge übersättigt und die in Freiheit gesetzte Base mit Wasserdampf übergetrieben. Sie wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Kali getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Das Kairolin geht bei 242 bis 244° (uncorrigirt) als zuerst farbloses Oel über. Im Fractionirkölbchen bleibt nur ein geringer Rückstand. Die Ausbeute beträgt nahe an 50 Proc. der theoretischen Menge. — Für Methylhydrochinolin ist besonders charakteristisch die gelbrothe Färbung, welche salpetrigsaures Natron selbst in stark verdünnten sauren Lösungen hervorruft. In dem Verhalten gegen Salpetrigsäure und gegen Salpetersäure zeigt das Kairolin die grösste Analogie mit dem Dimethylanilin und es ist wahrscheinlich, dass in den entstehenden Produkten, dem Nitroso- und Nitrokairolin ebenfalls ein Wasserstoffatom des Benzolkerns in der Parastellung zum Stickstoff ersetzt ist. Da das am Stickstoff methyilirte Piperidin in saurer Lösung durch salpetrigsaures Natron nicht verändert wird, so ist es wenig wahrscheinlich, dass unter denselben Bedingungen beim Methylhydrochinolin die Substitution im Pyridin-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2388.

kern erfolgt. Die Aehnlichkeit des Kairolins mit dem Dimethylanilin zeigt sich auch in dem Verhalten gegen Benzotrichlorid. Beim Erwärmen des ersteren mit Benzotrichlorid entsteht eine Färbung, die in Nuance und Beständigkeit derjenigen des Malachitgrüns sehr ähnlich ist.

Zur Herstellung von Tetrahydroparachinanisol, $C_{10}H_{13}NO$, Thallin genannt, werden nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D. R. P. Nr. 30 426) 4 Kilogr. granulirtes Zinn, 15 Kilogr. Salzsäure von 1,14 spec. Gew. und 1 Kilogr. Parachinanisolchlorhydrat auf dem Wasserbade in einem geeigneten Gefässe 8 bis 10 Stunden lang erwärmt. Das Ende der Reaction wird daran erkannt, dass aus der klaren Lösung das schwer lösliche Zinndoppelsalz der neuen Base sich auszuscheiden beginnt und dass dieses auch bei fortgesetztem Erwärmen nicht wieder gelöst wird; beim Erkalten wird es in schönen weissen, tafelförmigen Krystallen nahezu vollständig abgeschieden. Durch Behandeln des so erhaltenen Zinndoppelsalzes mit Zink wird daraus die Zinkdoppelverbindung gewonnen. Man nimmt hierzu nicht mehr Wasser, als nöthig ist, um das entstehende Zinkdoppelsalz in der Hitze in Lösung zu halten; dasselbe krystallisirt dann beim Erkalten in weissen Nadeln rein aus. Durch Zersetzen dieser Verbindung mit Aetzkali im Ueberschusse wird daraus die freie Base gewonnen; dieselbe scheidet sich in der Form von Oel ab, welches beim Erkalten zu harten, wenig gelblich gefärbten Krystallen erstarrt. Das Tetrahydroparachinanisol ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich; Alkohol, Aether, Petroleumbenzin lösen es mit Leichtigkeit; aus Alkohol krystallisirt es in weissen, gut ausgebildeten Prismen. Die Base schmilzt bei 42 bis 43° und siedet bei 282 bis 283° (uncorrigirt) ohne Zersetzung. Mit organischen und anorganischen Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Schwefelsäure und Salzsäure, bildet sie wohl charakterisirte, gut krystallisirende, wasserlösliche Salze. Bei der Einwirkung von Halogenalkylen sowie von Benzylchlorid auf die Base entstehen alkylirte bezieh. benzylirte Verbindungen. Durch Eisenchlorid, Bichromat, Chlorwasser wird die Lösung des Tetrahydrochinanisols und seiner Salze stark grün gefärbt; diese Reaction ist äusserst empfindlich und für die Base und deren Salze typisch, weshalb die Bezeichnung „Thallin“ gewählt wurde.

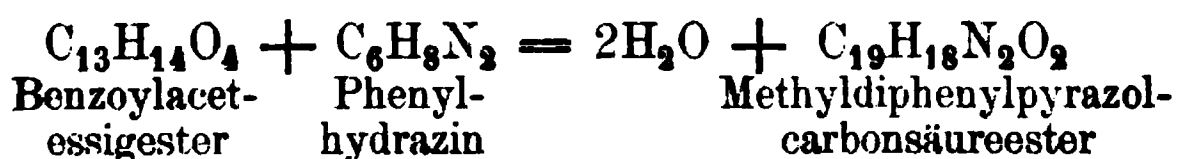
Zur Herstellung des zum Chinin in naher Beziehung stehenden Parachinanisols werden nach Z. H. S k r a u p ¹⁾ 78 Grm. Anisidin, 50 Grm. Nitranisol, 320 Grm. Glycerin und 125 Grm. Schwefelsäure vor dem Rückflusskühler erhitzt. Die eintretende Reaction ist kräftig, doch nie so stürmisch, dass Kühlung des Kolbens nothwendig wäre. Nach 2stündigem Erhitzen fügt man vorsichtig noch 50 Grm. Schwefelsäure zu und erhitzt weitere 2 Stunden. Die mit Wasser verdünnte Reactionsflüssigkeit scheidet mit Wasser verdünnt 20 bis 25 Grm. un-

1) Monatsh. f. Chemie 1885 S. 760.

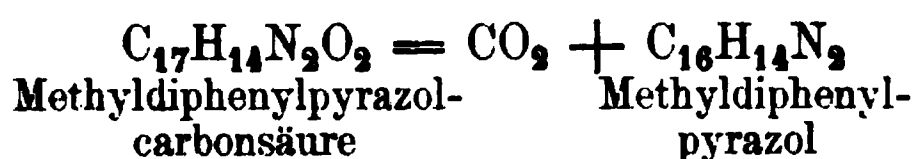
verändertes Nitranisol ab; der Rest geht beim Einblasen von Dampf mit diesem über. Der saure Destillationsrückstand scheidet auf Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak freies Chinanisol und unverändertes Anisidin ab, welche durch Wasserdampf abgetrieben oder mit Aether ausgeschüttelt werden. Zur Trennung der Basen werden sie in saure Sulfate übergeführt, von denen das des Chinanisols in Alkohol schwer, das des Anisidins weit leichter löslich ist. Es genügt hierzu, die durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether erhaltenen Basen nach Abdestilliren des Aethers in etwa 1,5 Th. Alkohol zu lösen, die annähernd berechnete Menge concentrirter Schwefelsäure zuzufügen, um eine nahezu ungefärbte Krystallisation zu erhalten, welche mit Alkohol gewaschen wieder mit Chromsäure, noch mit Eisenchlorid die Anisidinreaction zeigt. 60 Grm. Rohbase gaben derart behandelt 90 Grm. Sulfat, somit etwa 95 Proc. der theoretischen Ausbeute. — Das reine Chinanisol $C_{10}H_9NO$ ist ein schwach gelbliches Oel, welches aber bald grünlich bis violett wird. Es siedet bei 305° unter geringer Zersetzung, unter 50 Millim. Druck bei 193° . — Die Salze des Parachinanisols krystallisiren meistens sehr gut und sind dadurch besonders gekennzeichnet, dass die ungefärbten in wässriger Lösung sehr deutlich blau fluoresciren, am schönsten das saure Sulfat, $C_{10}H_9NO \cdot H_2SO_4$, bei welchem die Erscheinung ebenso stark ist wie beim Chinin. Die Salze geben mit Chlorwasser und Ammoniak die dem Chinin charakteristische Grünfärbung, bei grösserer Concentration ausserdem einen grünen Niederschlag, ganz so wie die Chininsalze selbst. Die Chinanisolsalze geben zum Unterschiede vom Anisidin mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Platinchlorid und Kaliumbichromat krystallisirte Niederschläge, welche in viel kochendem Wasser ganz unzersetzt löslich sind. Chinanisol hat schwache antipyretische Eigenschaften. — Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure gibt das Chinanisol ein Tetrahydrochinanisol, wegen der Grünfärbung durch Oxydationsmittel Thallin genannt. Zerlegt man die erhaltenen Zinnchlorürverbindungen mit Schwefelwasserstoff, dampft stark ein und vermischt mit Alkohol, so krystallisirt das Thallinchlorhydrat aus, welches durch vorsichtiges Waschen mit Alkohol, dann mit Aetheralkohol rein weiss und nahezu frei von Chinanisolsalz erhalten wird, das in der Mutterlauge bleibt. Umkrystallisiren aus Alkoholäther liefert das Thallinsalz dann vollständig rein. — Das Thallin, $C_9H_8 \cdot NO \cdot CH_2 \cdot H_4$, ist in kaltem Wasser sehr schwer, wenig leichter in heissem löslich, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwierig in Petroleumäther. Es krystallisirt in dicken Prismen von schneeweisser Farbe, schmilzt sehr sorgfältig gereinigt bei 42 bis 43° ; doch wird auch bei anscheinend tadelloser Substanz der Schmelzpunkt häufig 1 bis 2° zu niedrig gefunden. Es siedet unter 735 Millim. Druck bei 283° . Die Lösungen des Thallins und seiner Salze, auch die in überschüssiger Schwefelsäure fluoresciren nicht; Eisenchlorid und viele andere oxydirend wirkende Stoffe färben dieselben prachtvoll und stark smaragdgrün. Bei Zusatz von wenig Eisenchlorid tritt vorübergehend Gelbfärbung, nach wenigen Augenblicke

aber Dunkelsmaragdgrün ein. Diese Farbe geht beim Kochen in ein Braungrün über, dünne Schichten sind dann aber rosenroth. Ein weiterer Zusatz von Eisenchlorid bewirkt jetzt wieder Grünfärbung, welche beim Kochen in Braungrün übergeht, und lässt sich dieser Farbenwechsel durch wiederholten Eisenchloridzusatz noch oft einleiten, bis endlich der Braungrünrosadichroismus bleibend wird. Das salzsaure Thallin, $C_{10}H_{13}NO \cdot HCl$, das Sulfat, $(C_{10}H_{13}NO)_2H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, und das Tartrat bewirken schon in Mengen unter 1 Grm. beträchtliche Temperaturenniedrigungen. Die schwache Wirkung des Chinanisols und die kräftige des Thallins sind ein neuer Beweis für die schon öfter beobachtete Thatsache, dass Chinolin und dessen Abkömmlinge durch Aufnahme von Wasserstoff in physiologisch wirksamere Stoffe übergehen, wie dies vom Kairin und Kairolin schon bekannt ist.

Oxypyrazole erhält man nach Angabe der Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst (D. R. P. Nr. 26 429 und 33 536) durch Einwirkung von Acetessigestern bezieh. alkylirten Acetessigestern auf Hydrazine. Lässt man nun auf Hydrazine Acetessigester, in welchen das leicht substituierbare Wasserstoffatom der Malonylgruppe $CO \cdot CH_2 \cdot CO$ durch Säureradicale, wie Acetyl-, Benzoyl- u. dgl. vertreten ist, einwirken, so entstehen unter Austritt von 2 Mol. Wasser Ester von Pyrazolcarbonsäuren. Im allgemeinen scheint bei Acetessigestern, deren Malonylwasserstoff durch Säureradicale vertreten ist, die Pyrazolbildung noch leichter vor sich zu gehen, als bei Einwirkung von Acetessigester oder alkylirtem Acetessigester auf Phenylhydrazin. In diesem Falle tritt allerdings sofort unter Erwärmung Wasserabscheidung ein, aber die Reaction bedarf zu ihrer Vervollständigung des weiteren Erwärmens auf 100° , während im ersten Falle die Reactionswärme an und für sich schon genügt, um vollständige Pyrazolbildung zu bewirken. — Die Entstehung der Pyrazolcarbonsäureester lässt sich z. B. bei Anwendung von Benzoylacetessigester in folgenden Formeln ausdrücken:



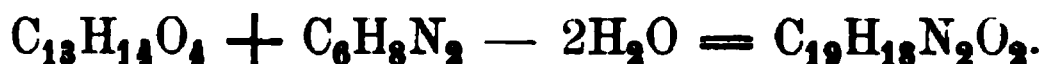
Diese Pyrazolcarbonsäureester lassen sich leicht, z. B. mit alkoholischem Kali, verseifen. Die erhaltenen Carbonsäuren spalten beim Erhitzen Kohlensäure ab und gehen in sauerstofffreie Pyrazole über, z. B.:



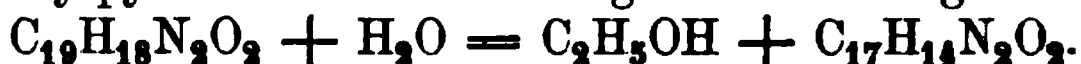
Das Verfahren zur Darstellung des Methyldiphenylpyrazols aus Benzoylacetessigester und Phenylhydrazin ist folgendes:

Benzoylacetessigäther $C_6H_5 \cdot CO \cdot (CO_2C_2H_5)CH \cdot CO \cdot CH_3$ liefert schon beim einfachen Vermischen mit Phenylhydrazin in äquivalenten Mengen unter Wasserausscheidung und starkem Erwärmen

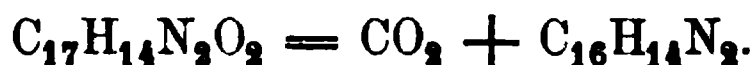
eine krystallisirende Verbindung von der Formel $C_{19}H_{18}N_2O_2$ nach der Gleichung:



Es ist der Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureäther. Derselbe krystallisirt aus Alkohol oder starker Essigsäure, ist unlöslich in Wasser und hat den Schmelzpunkt 121 bis 122°. Durch Kochen mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler wird er verseift und glatt in die Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure übergeführt nach folgender Gleichung:



Diese Säure ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, hat den Schmelzpunkt 205° und spaltet beim Erhitzen auf 240 bis 250° Kohlensäure ab unter Bildung von Methyldiphenylpyrazol ($C_{16}H_{14}N_2$):



Diese Base bildet ein nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Oel vom Siedepunkt 335°. Ihre Salze krystallisiren meistens gut, sie werden alle durch Wasser zerlegt. Sie schmilzt bei 63°. In entsprechender Weise werden im Phenyl substituirte Derivate dieser Pyrazole erhalten bei Anwendung von im Phenyl substituirtem Benzoylacetessigäther, z. B. von Ortho- und Paranitrobenzoylacetessigäther. Hierbei entstehen die entsprechenden Nitromethyldiphenylpyrazole, schöne, aus Alkohol krystallisirende blassgelb gefärbte Körper von dem Schmelzpunkte 127° bis 128° (Para) und 146° (Ortho). Statt des Phenylhydrazins können auch andere aromatische Hydrazine, Toly-, Xylyl- und Naphtylhydrazin in Anwendung kommen. Die so erhaltenen Pyrazolderivate sollen zu medicinischen Zwecken Verwendung finden.

Haitinger¹⁾ stellt die Reactionen der Pyridine zusammen, H. Weidel²⁾ die der Verbindungen des thierischen Theeres. Derselbe zeigt, dass das von Anderson aus dem Thieröl abgeschiedene Collidin keine einheitliche Substanz war, dass keine der aus synthetischem Wege gewonnenen Basen ($C_8H_{11}N$) mit dem Thieröl-Collidin identisch ist, dass das Thieröl-Collidin ein Methyläthylpyridin ist, weil es bei der Oxydation eine Pyridindicarbonsäure und zwar Lutidinsäure (Schmelzpunkt 219°) liefert und dass das Thieröl-Collidin mit dem β -Collidin Oechsner's, welches auch eine Pyridindicarbonsäure (Oechseronsäure Schmelzpunkt 251°) liefert, im engeren Sinne isomer ist, da dieses ebenfalls ein Methyläthylpyridin ist. — Dann wurde das Verhalten des Dibrompyridins untersucht.

A. Ladenburg³⁾ zeigt, dass das aus Thieröl gewonnene käufliche Picolin aus 3 Basen besteht: α -Methylpyridin, β -Methylpyridin und (wahrscheinlich $\alpha\alpha'$ -) Dimethylpyridin. Die Menge des β -Methylpyridins tritt gegen die beiden anderen wesentlich zurück. In einer Sendung

1) Monatsh. f. Chemie 1885 S. 326.

2) Monatsh. f. Chemie 1884 S. 656; 1885 S. 651.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 47, 913 u. 1590.

Picolin waren sogar kaum nennenswerthe Spuren desselben zu finden. — Auch die Lutidine wurden untersucht.

Nach O. Hinsberg¹⁾ geben selbst sehr geringe Mengen von *m-p*-Toluyldiamin und *o*-Phenylendiamin mit Phenanthrenchinon schwerlösliche Diphenylenchinoxaline. Zum Nachweise der Diamine versetzt man eine alkoholhaltige Lösung der Substanz mit einem Tropfen einer heissen Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig und kocht kurze Zeit auf. Ist Orthodiamin vorhanden, so entsteht schon während des Kochens ein voluminöser, aus feinen hellgelben Nadelchen bestehender Niederschlag. Behufs weiterer Prüfung kann man denselben abfiltriren und mit concentrirter Salzsäure befeuchten; er muss sich dann tiefroth färben. Auch *p*-Brom-*o*-Phenylendiamin reagirt in der angegebenen Weise mit Phenanthrenchinon; der entstehende Niederschlag färbt sich jedoch mit concentrirter Salzsäure nicht roth.

F. Gräff²⁾ bespricht das Verhalten einiger Nitrotoluidine gegen reducirende Stoffe.

Bei der jetzt technisch ausgeübten Darstellung des Dinitrotoluols (1. 2. 4.) bildet sich in einer Menge von etwa 7 Procent der Gesamtanbeute ein flüssiges Nebenprodukt, welches durch Abschleudern oder Pressen der erkalteten und krystallisirten Masse entfernt wird; dasselbe enthält ausser Dinitrotoluol der Stellung 1. 2. 6, welches seine Entstehung der im Rohnitrotoluol enthaltenen Orthoverbindung verdankt, unverändertem Orthomononitrotoluol und Trinitrotoluol nach Untersuchung von E. Nölting und O. N. Witt³⁾ auch Metanitrotoluol. Zu seiner Darstellung kann man das rohe Produkt nach sorgfältigem Waschen mit Wasser im Vacuum destilliren. Noch besser aber ist es, aus demselben durch Destillation in einem kräftigen Wasserdampfströme die Mononitrotoluole zu isoliren. Man erkennt leicht den Punkt, wo die mit Wasserdampf viel schwerer flüchtigen Dinitrotoluole beginnen, überzugehen. Die so gewonnenen Mononitrotoluole, deren Menge etwa 40 Proc. des Gesamtproduktes beträgt, werden getrocknet und der fraktionirten Destillation unterworfen. Dabei zeigt sich, dass nur wenig Orthonitrotoluol vorhanden ist und das Gemenge zu fast gleichen Theilen aus Para- und Metanitrotoluol besteht. Da bei der Nitrirung des Toluols immer geringe Mengen Metanitrotoluol entstehen und dieses weit schwieriger in einen Dinitrokörper übergeht als die beiden anderen Nitrotoluole, so reichert es sich in den flüssigen Nebenprodukten der Behandlung des Rohnitrotoluols mit Salpetersäure an, während das sehr leicht angreifbare Orthonitrotoluol aus denselben fast ganz verschwindet⁴⁾.

E. Nölting⁵⁾ bespricht die Abkömmlinge des krystallisirten

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1228.

2) Liebig's Annal. 229 S. 340; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1400.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1337.

4) Vgl. Bullet. de Mulhouse 1885 S. 193.

5) Bullet. de Mulhouse 1885 S. 309.

Cumidins, — A. W. Hofmann¹⁾ die Beziehungen des penta-methylirten Amidobenzols zum Cumidin.

Nach Versuchen von S. Haller²⁾ ist das von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin gelieferte Cumidin zweifellos mit dem von Schaper aus Pseudocumol dargestellten Pseudocumidin identisch. Auch für die bisher angenommene Stellung der Substituenten desselben ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4 : 5$) ist durch die unmittelbare Verknüpfung der Aminbase mit dem Brompseudocumol und der Durylsäure neues bestätigendes Material gewonnen (J. 1883. 522).

W. Engel³⁾ untersuchte ein Rohcumidin, welches durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin und Methylalkohol auf 250° bei 20 Atmosphären erhalten wurde. Das dunkle Oel wurde mit Salzsäure behandelt, das salzsaure Salz mit Natronlauge destillirt. Aus dem bei 227° bis 227° siedenden Antheile wurde durch Kochen mit Eisessig eine bei 112° schmelzende Acetylverbindung erhalten, welche bei der Destillation mit Kali ein neues, bei 223° siedendes Cumidin gab. Das Chlorhydrat $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$ ist leicht löslich in Wasser.

Pseudocumenol wurde von R. Auwers⁴⁾ näher untersucht.

Leitet man nach A. Claus⁵⁾ in reines Orthoxylol von 141 bis 143° Siedepunkt, welchem 10 Proc. Jod zugesetzt sind, unter gutem Abkühlen einen Strom von trockenem Chlorgas, so erstarrt die ganze Masse nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Breie, welcher eine ganze Reihe der verschiedensten Substitutionsprodukte enthält, und zwar werden stets, auch wenn man noch so vorsichtig jede Erwärmung bei dem Chlorirungsprocesse vermieden hat, nicht unbeträchtliche Mengen von den Methylgruppen chlorirte Verbindungen gebildet. Um aus diesen Gemische reine Verbindungen trennen zu können, ist es nöthig, zuerst die letztere Art von Verbindungen, welche sich beim Destilliren für sich sowohl, wie beim Destilliren mit Wasserdampf ununterbrochen zersetzen, zu entfernen, was am besten durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geschieht. Bei der fractionirten Destillation des zurückbleibenden Gemenges aus Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlororthoxylol mit Wasserdampf geht zuerst das unveränderte Xylol über, dann folgen Mono-, Di- und Trichlorxylol in der Reihenfolge ihres steigenden Chlorgehaltes, während das Tetrachlorxylol mit Wasserdampf überhaupt nicht mehr flüchtig ist. Monochlororthoxylol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{CH}_3)_2$, siedet bei 205°. Es zeigte sich, dass die drei ersten Chlorxylole im Gegensatze zum unchlorirten Orthoxylol auffallend leicht und glatt durch verdünnte Salpetersäure in die entsprechenden gechlorten Phtalsäuren übergeführt werden, dass also während im Orthoxylol die benachbart stehenden Seitenketten durch

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1822.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 89.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2229.

4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2976; 1885 S. 267.

5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1367.

Salpetersäure nicht zur Bildung von Phtalsäure oxydirt werden können, durch Einführung von Chloratomen in den Benzolkern die Oxydationsverhältnisse der in Orthostellung stehenden Methylgruppen ganz wesentlich verändert werden.

Zur Gewinnung von Paraxyloidin lässt man nach E. Nölting und O. N. Witt¹⁾ käufliches Xylidin langsam und unter stetem Rühren in eine solche Menge rauchender Schwefelsäure einfließen, dass deren Anhydridgehalt zur Sulfurirung gerade hinreicht. Man erwärmt, wenn nöthig, noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und presst die erkaltete Masse in Wasser. Dabei scheidet sich die äusserst schwer lösliche Sulfosäure des Metaxyloidins krystallinisch ab. Die Mutterlauge derselben wird ausgekalkt und mit Sodalösung umgesetzt. Man dampft etwas ein und erhält bei der Krystallisation das Natriumsalz der Paraxyloidinsulfosäure in prächtigen, perlmutterglänzenden, in Wasser schwerlöslichen Blättern, welche gesammelt, mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet werden. Die geringen Mengen noch vorhandener Metaxyloidinsulfosäure bleiben, da das Natriumsalz derselben ungemein leicht löslich ist, in den Mutterlauen und Waschwässern zurück. Aus dem so erhaltenen reinen paraxyloidinsulfosauren Natrium kann durch trockene Destillation das freie Paraxyloidin fast ohne Verlust abgespalten werden; dabei erhält man, neben etwas Wasser, eine flüssige Base, welche blos rectificirt zu werden braucht, um vollständig rein zu sein. Dasselbe siedet bei 215°. — Die Xylidine des Handels enthalten wenigstens 25 Proc. Paraxyloidin, so dass auch im technischen Xylol wenigstens 25 Proc. Paraxylool vorhanden sein müssen, eine Menge, welche nach der von Jacobsen angegebenen Trennungsmethode auch nicht annähernd erhalten wird. Die Unlöslichkeit des Paraxylools in concentrirter gewöhnlicher Schwefelsäure ist daher keineswegs so vollkommen, als man nach den in der Literatur vorhandenen Angaben annehmen sollte.

W. Städel und O. Hölz²⁾ bestätigen, dass das käufliche Xylidin ausser dem bereits von A. W. Hofmann³⁾ sicher darin nachgewiesenen *o-m*-Xylidin (1. 3. 4) noch *p*-Xylidin enthält, dass die Acetverbindung des ersteren bei 129 bis 130° schmilzt, nicht wie früher allgemein angegeben wurde bei 127°, dass ferner das diesem Xylidin entsprechende *m*-Xylenol nicht, wie O. Jacobsen mehrfach angegeben hatte, flüssig, sondern schön krystallisirbar ist und bei 27 bis 28° schmilzt.

E. Bamberger⁴⁾ untersuchte die Constitution des in den höchsten Fractionen des Steinkohlentheeres aufgefundenen Chrysens, $C_{18}H_{12}$.

Nach F. Kinkelin⁵⁾ werden 100 Grm. Metanitrobenzaldehyd in 2 Liter Alkohol gelöst, die Lösung wird mit 4 Liter Wasser versetzt und

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2664.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2919.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2923.

4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1931.

5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 483.

die so entstandene milchige Flüssigkeit sofort mit 35 Grm. käufliche Acetaldehyds und 70 Grm. 10procentiger Natronlauge vermischt. Die Reaction beginnt alsbald, die Mischung färbt sich dunkelbraun und das Metanitrozimmtaldehyd scheidet sich in Flocken aus, welche von einem Oele durchtränkt sind. Nach 12 Stunden ist die Reaction beendet. Wendet man mehr Aldehyd an, so tritt hauptsächlich ein dickes Oel und nur wenig Nitrozimmtaldehyd auf; letzterer wird mit abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 30 bis 40° getrocknet. Zur weiteren Reinigung wäscht man denselben mit wenig Aether, um das mit entstandene Oel zu entfernen, und krystallisirt dann aus heissem wässerigem Alkohol um. Die Ausbeute ist 50 Proc. der theoretisch berechneten Menge. Der Metanitrozimmtaldehyd schmilzt bei 116°. Er löst sich schwer in heissem Wasser und krystallisirt daraus in langen feinen Nadeln. Schwer löslich ist er auch in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich dagegen in Benzol und Eisessig. Aus heissem Alkohol schiessen lange, dünne Prismen an.

Trägt man nach L. Diehl und A. Einhorn¹⁾ in ein Gemisch von 500 Grm. Schwefelsäure und 20 Grm. Salpeter tropfenweise 25 Grm. Zimmtaldehyd unter Umrühren ein und sorgt dabei durch Abkühlung des Gefässes dafür, dass die Temperatur nicht zu hoch wird, so findet vollständige Auflösung des Zimmtaldehyds statt und beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich ein Gemenge von o- und p-Nitrozimmtaldehyd in Flocken aus. Zur Reinigung saugt man dasselbe ab und krystallisirt es aus heissem Alkohol nach vorheriger Behandlung mit Thierkohle um. Das Gemenge der Nitrozimmtaldehyde wird in absolutem Alkohol bei Siedetemperatur gelöst und der heiss gesättigten Flüssigkeit ungefähr das gleiche Maass theil Natriumbisulfitlösung unter Umrühren zugegeben. Man vermeidet nunmehr jedes Erwärmen und lässt sofort erkalten, was deshalb nothwendig ist, weil die Bisulfitverbindungen gegen Wärme äusserst empfindlich sind und die des o-Nitrozimmtaldehyds dadurch sogar mit Leichtigkeit vollständig in Chinolin übergeführt werden kann. Beim Erkalten der Lösung fällt ein grosser Theil der Bisulfitverbindung des p-Nitrozimmtaldehyds von selbst aus. Die vollkommene Abscheidung derselben erreicht man jedoch nur durch Eintragen von recht viel Kochsalz. Die hiermit versehene Lösung lässt man vortheilhaft 12 Stunden stehen und saugt dann die Mutterlauge von der vollständig ausgefällten Bisulfitverbindung des p-Nitrozimmtaldehyds und dem überschüssigen Kochsalze ab; sie enthält jetzt nur noch die Bisulfitverbindung des o-Nitrozimmtaldehyds, welche ungewöhnlich leicht in der alkoholischen Flüssigkeit löslich ist. Die Bisulfitverbindungen werden in wässriger Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure zersetzt, wobei sich die grösste Menge des Zimmtaldehyds in Flocken abscheidet. Der Rest wird der sauren Flüssigkeit durch Benzol entzogen.

Nach A. Scheidel in Mailand (D. R. P. Nr. 33 229) wird da

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2335.

Harz des Olivenbaumes oder das durch Umkrystallisiren desselben aus Alkohol daraus dargestellte Olivil durch Oxydationsmittel in Vanillin übergeführt. 10 Kilogr. Olivenbaumharz werden mit 10 Kilogr. Aetznatron behandelt; hierauf lässt man 25 Kilogr. Permanganat in 2500 Liter Wasser gelöst einfließen; indem man beständig umrührt und Sorge trägt, dass nie ein grosser Ueberschuss des Oxydationsmittels vorhanden ist. Nach vollendeter Einwirkung des übermangansauren Kaliums und Uebersättigen mit Schwefelsäure wird das gebildete Vanillin mit Dampf abgetrieben. Statt des Olivils kann man auch die sehr beständige, in Aether leicht lösliche Acetylverbindung $C_{14}H_{18}O_5 \cdot C_2H_5O = C_{16}H_{20}O_6$ zur Darstellung des Vanillins anwenden, indem man das in Wasser fein zertheilte Acetylolivil mit Permanganat im Verhältnisse von 1 : 2.5 bei einer Temperatur von 50 bis 60° unter fortwährendem Umrühren oxydirt; nach dem Eindampfen mit Soda und Uebersättigen mit Säure wird dann das entstandene Vanillin in bekannter Weise gewonnen.

Nach M. Ulrich in Genf (D. R. P. Nr. 32 914) wird zur Herstellung von m-Methoxy-p-Nitrobenzaldehyd 1 Th. m-Methoxyzimmtsäuremethylether in 5 Th. Salpetersäure von 1,46 spec. Gew. bei 0° eingetragen. Wird der beim Verdünnen mit Eiswasser ausgeschiedene Niederschlag in der 10fachen Menge heissen Alkoholes gelöst, so krystallisirt beim Erkalten der m-Methoxy-p-Nitrozimmtsäuremethylether in weissen, flachen, bei 163° schmelzenden Nadeln. Die Verseifung des Aethers gelingt leicht durch Erwärmung desselben mit 0,5proc. Kalilauge. Die m-Methoxy-p-Nitrozimmtsäure ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in feinen weissen Nadeln; sie fängt bei 218° an unter Zersetzung zu schmelzen. — Die bei der Verseifung des m-Methoxy-p-Nitrozimmtsäuremethylethers entstehende Lösung des Kaliumsalzes der m-Methoxy-p-Nitrozimmtsäure wird so weit mit Wasser verdünnt, dass auf 1 Th. Säure 100 Th. Wasser vorhanden sind. Dann wird eine kalte 1procentige Lösung von Kaliumpermanganat nach und nach zugesetzt, bis im Filtrate keine Zimmtsäure mehr nachzuweisen ist. Der entstandene Aldehyd ist theils mit dem Manganniederschlage in weissen Nadeln ausgefallen, theils ist er in der Lösung vorhanden. Die Mischung wird auf dem Wasserbade auf 75° erwärmt und dem Filtrate der Aldehyd durch Aether entzogen. Der vor dem Erwärmen ausgeschiedene Aldehyd krystallisirt beim Erkalten des Filtrates in haarfeinen Nadelchen wieder aus; er schmilzt bei 62°, ist löslich in Wasser, Alkohol, Benzol o. dgl. und gibt mit Aceton und Natronlauge zunächst eine farblose Lösung, aus welcher nach einiger Zeit ein Haufwerk feiner Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt dieses Condensationsproduktes ist 84°. — Zur Darstellung von Ferulasäure wird das Ammoniaksalz der m-Methoxy-p-Nitrozimmtsäure in viel Wasser gelöst, die zur Reduction nöthige Menge Eisenvitriol eingetragen und darauf Ammoniakwasser bis zur alkalischen Reaction hinzugegossen. Nachdem etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade digerirt worden ist, fällt aus der vom Eisenoxyniederschlage abfiltrirten Lösung durch Essigsäure nach einiger Zeit die m-Methoxy-p-Amidozimmtsäure in

gelben Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 158° liegt. Durch Diazotiren mittels Natriumnitrit und Erwärmen des Diazokörpers mit Wasser wird das salzsaure Salz der *m*-Methoxy-*p*-Amidozimmtsäure in Ferulasäure umgewandelt. *m*-Methoxy-*p*-Nitrobenzaldehyd und die Ferulasäure sind in bekannter Weise in Vanillin überzuführen.

Derselbe¹⁾ hat nach Angabe der Farbwerke (J. 1882. 521) *m*-Methoxybenzaldehyd mit Salpetersäure von 1,46 spec. Gew. bei 0 bis 10° nitrirt. Die Nitrirung vollzieht sich äusserst langsam und lässt sich so verfolgen, dass man Tropfen des Gemisches auf einem Uhrglas mit Wasser verreibt. Schnelle Krystallisation zeigt die eingetretene Nitrirung an. Das Produkt wird aus Benzol umkrystallisirt. Zuerst krystallisirt als Hauptmenge der α -Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, Schmelzp. 107° in dicken, gelben Säulen. Derselbe zeigt die Indigoreaction ausnehmend schön und stark, ist also ein Orthoderivat. Dann krystallisirt eine kleine Menge spiessiger Nadeln, welche bei 82 bis 83° schmelzen und als β -Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd bezeichnet werden. Auch dieser Aldehyd zeigt die Indigoreaction sicher und schön, ist also das zweite Orthoderivat. Endlich krystallisiren blumenkohlähnliche Krystallgebilde mit wohl ausgebildeten Säulen durchsetzt, deren Schmelzpunkt bei 97° liegt. Dieser γ -Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd zeigt mit Aceton und Natronlauge nicht die Spur einer Indigoreaction. Dann gelang es den vierten fehlenden Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, die Paraverbindung, da sie Vanillin liefert, in oben angegebener Weise herzustellen (vgl. J. 1884. 484. 609).

Werden nach R. Schmitt in Dresden (D. R. P. Nr. 29 939) die trockenen Phenolate der Alkalien und Erdalkalien bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von trockener Kohlensäure so lange ausgesetzt, als Absorption stattfindet, so bilden sich quantitativ die Alkali- oder Erdalkalisalze des sauren kohlensauren Esters, speciell aus dem Phenolnatrium Phenylnatriumcarbonat: $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{CO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NaO}$. Werden diese Salze auf 120 bis 140° in einem luftdicht verschlossenen Hochdruckkessel einige Stunden erhitzt, so geht die molekulare Umsetzung in das einfach salicylsäure Salz ohne Abspaltung von Phenol quantitativ vor sich; Phenylnatriumcarbonat z. B. lagert sich in salicylsäures Natrium um: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NaO} = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COONa} \cdot \text{OH}$. Das so erhaltene salicylsäure Salz wird in Wasser gelöst, die Salicylsäure durch eine Mineralsäure gefällt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Oder es werden die Phenolate der Alkalien und Erdalkalien scharf getrocknet in einen Kessel gefüllt; hierauf wird durch eine Druckpumpe so lange trockene Kohlensäure eingepumpt, als zur Bildung der phenylkohlensauren Salze nöthig ist. Während des Einpumpens der Kohlensäure muss der Kessel gut gekühlt werden. Derselbe wird dann geschlossen, während die Kohlensäure noch nicht vollständig absorbirt und noch Ueberdruck vorhanden ist. Hierauf überlässt man die Masse einige Stunden sich selbst, um die vollständige Umwandlung der Phenolate in die phenyl-

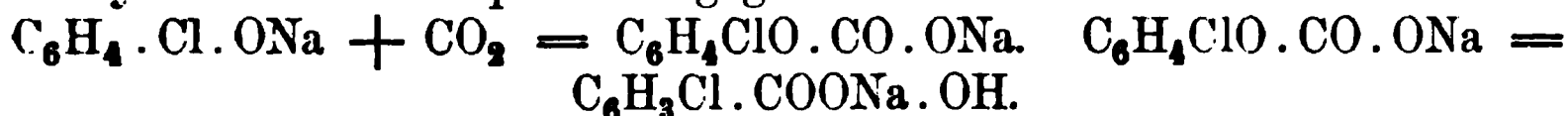
1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2571.

kohlensauren Salze zu ermöglichen. Der Kessel wird dann einige Stunden in einem Luftbade auf 120 bis 140° erhitzt, um die Umsetzung in normal salicylsaure Salze zu bewirken.

Die trockenen Phenolate werden ferner in einen Kessel gefüllt, dann wird so viel feste Kohlensäure eingeschüttet, als zur Bildung der phenyl-kohlensauren Salze nöthig ist, der Apparat schnell geschlossen und weiter wie vorhin verfahren.

Nach Schmitt (D. R. P. Nr. 31 240) wird in entsprechender Weise zur Herstellung der Carbonaphtolsäuren α - oder β -Naphtolnatrium mit Kohlensäure behandelt und das Alkalisalz des Kohlensäure-Naphtol-esters $C_{10}H_7O.CO.ONa$ im Digestor auf 120 bis 140° erhitzt. Dann erfolgt die Umsetzung in carbonaphtolsaures Natrium, $C_{10}H_6.OH.CO.ONa$. Oder die Alkalinaphtolsalze werden in einen Druckkessel (Autoclaven) gefüllt, und hierauf wird Kohlensäure unter Druck eingepresst oder die genügende Menge fester Kohlensäure eingefüllt und der Apparat geschlossen und auf 120 bis 140° erwärmt.

Nach F. W. v. Heyden in Dresden (D. R. P. Nr. 33 635) lässt sich das Verfahren von R. Schmitt auch zur Darstellung von substituirten Salicylsäuren benutzen, indem man die substituirten Phenolate der Alkalien und Erdalkalien, insbesondere die halogenisirten Phenolate, wie dort angegeben, mit Kohlensäure sättigt und darauf im Druckkessel auf 120 bis 140° erhitzt. Als Beispiel sei hier die Bildung von Chlor-salicylsäure aus Chlorphenol angegeben:



Nach Angabe der Chemischen Fabrik, vorm. Hofmann u. Schöten sack in Ludwigshafen (D. R. P. Nr. 30 172) wird in einem mit Rührwerk versehenen Doppelkessel Phenol und Natronlauge in dem Verhältniss von 3 auf 4 Mol. zu staubiger Trockne verdampft, hierauf, bei 140° beginnend, Phosgen eingeleitet, wobei die Temperatur allmählich bis 200° gesteigert wird. Sobald das Phenol, welches anfangs in Strömen destillirt, zu 90 Proc. der berechneten Menge abdestillirt ist, wird die Operation unterbrochen, der staubige Rückstand von basisch salicylsaurem Natron in Wasser gelöst und die rohe Salicylsäure mit Hülfe von Salzsäure ausgefällt, nachdem vorher der letzte Antheil von Phenol unter Zusatz von 1 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Salicylsäure mit Wasserdampf abgeblasen worden ist.

Organische Farbstoffe.

A. Dem Thier- und Pflanzenreich entstammende.

Die für die Kenntniss des Cochenillefarbstoffes wichtige Nitrococcussäure, welche bisher nur durch Behandlung des Farbstoffes mit Salpetersäure dargestellt wurde, hat St. v. Kostanecki¹⁾

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 250.

dadurch erhalten, dass er m-Oxy-m-Toluylsäure in heisse Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. eintrug, auf dem Wasserbade einengte und zur Krystallisation stellte. Die so erhaltenen Krystalle von Nitrococcussäure, $C_6(NO_2)_3CH_3.OH.CO_2H$, schmilzt bei 180° . Dieselbe ist somit als symmetrische Trinitrooxytoluylsäure aufzufassen.

Nach C. Liebermann¹⁾ sind die bis jetzt verbreiteten Angaben über den Farbstoffgehalt der Cochenille unrichtig, da das Insekt nur 9 bis 10 Proc. reinen Farbstoff enthält. Ebenso unrichtig ist die Angabe im Handwörterbuch der Chemie, Bd. 2 S. 436, dass man Cochenillecarmin zur Erkennung von Verfälschungen mit Zinnober, Mennige u. dgl. in Wasser oder Alkohol lösen solle, da er thatsächlich in letzterem Lösungsmittel meist vollständig, in ersterem grösstentheils unlöslich ist. — Ein im Handel als Carminnakerat vorkommender Carmin ändert beim Trocknen auf 100° zwar seine Farbe wenig, verliert aber sehr an Feuer, welches er auch beim Erkalten nur theilweise wiedergewinnt. Bei 100° verliert der Carmin 17 Proc. Wasser; diesen nimmt er allmählich beim Stehen an der Luft, die ersten 8 Proc. binnen 2 Tagen, die weiteren Antheile langsamer wieder auf, bis er nach etwa 14 Tagen die Grenze von 14 bis 15 Proc. erreicht, innerhalb welcher der Wassergehalt mit der Temperatur und Feuchtigkeit der umgebenden Luft schwankt. Der trockene Carmin enthält 3,7 Proc. Stickstoff und 8,1 Proc. Asche folgender Zusammensetzung:

Zinnoxid	0,67 Proc.
Thonerde	43,09
Kalk	44,85
Magnesia	1,02
Natron	3,23
Kali	3,56
Phosphorsäure	3,20

Das Zinn stammt wahrscheinlich aus den verwendeten Gefässen, die Alkaliphosphate aus der Cochenille. Bei Annahme Protein artiger Verbindungen wäre die Zusammensetzung dieser Cochenille:

Wasser	17 Proc.
Stickstoff haltige Stoffe	20
Asche	7
Farbstoff (als Rest)	56

Der untersuchte Carmin ist somit keine gewöhnliche Verbindung des Farbstoffes mit Thonerde, sondern eine Thonerde-Kalk-Proteinverbindung des Carminfarbstoffes. Dadurch wird der Vergleich dieser sehr schönen und echten rothen Verbindung mit dem gleichfalls durch grossen Glanz und Echtheit ausgezeichneten Türkischroth nahe gelegt, welches ebenfalls keine einfache Thonerdeverbindung des Krappfarbstoffes (bezieh. des Alizarins und der Purpurine) ist, sondern in dem Tournantöle eine dritte Substanz als wesentlichen Bestandtheil enthält. Dieser Vergleich erweitert sich noch, wenn man sich der Untersuchungen Rosenstiehl's

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1969.

erinnert, nach denen der Grund für den althergebrachten Zusatz der Kreide oder des essigsauren Kalkes zur Krappflotte darin zu suchen ist, dass schönes und echtes Krapproth zu seiner Bildung ausser der Thonerde noch des Kalkes als Beize bedarf, welche sich beide in bestimmtem Verhältnisse später auf dem gefärbten Zeuge vorfinden. Dieses Verhältniss fand E. K o p p auf türkischroth gefärbten Stoffen wie Al_2O_3 zu 2CaO , während Rosenstiehl es auf gut krapproth geschöntes wie $2\text{Al}_2\text{O}_3$ zu 3CaO feststellte. Berechnet man die obigen im Cochenillecarmin ermittelten Gehalte beider Oxyde, so ergibt sich die überraschende Thatsache, dass sie hier fast genau in demselben Verhältnisse wie im Türkischroth ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} + \text{MgO} = 1 : 2$) stehen (vergl. J. 1875. 991). Die ammoniakalische Lösung des Carmins verhält sich insofern recht eigenthümlich, als Thonerde und Kalk in ihr so weit verdeckt sind, dass sie selbst beim Zusatze von oxalsaurem Ammon nicht ausfallen. Durch Mineralsäuren wird in der ammoniakalischen oder alkalischen Carminlösung eine schön rothe Fällung einer unlöslichen Verbindung hervorgebracht, welche aber auch bei überschüssiger Mineralsäure keineswegs der Farbstoff, sondern ein Lack desselben ist. Um den Farbstoff frei zu machen, bedarf es des Erwärmens mit mässig starker Mineralsäure; hiernach fällt der freie Farbstoff dann auf Wasserzusatz nicht mehr aus, sondern bleibt mit rothbrauner Farbe in Lösung. Erhitzt man aber diese oder die alkoholische Lösung des Farbstoffes längere Zeit mit stärkeren Säuren, so verwandelt sich dieser in einen neuen, in Wasser unlöslichen Farbstoff (wohl Ruficarmin), in welchen er beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure auf 200° vollständig übergeht. Diese Umwandlung kann man auch im Carmin selbst durch trockenes Erhitzen desselben auf 170 bis 190° hervorrufen. Bei noch höherem Erhitzen auf 250° entwickelt sich ohne tiefgehende Zerstörung des Farbstoffes Kohlensäure, was möglicherweise darauf hindeutet, dass der ursprüngliche Farbstoff eine Carbonsäure ist und die starke Säurenatur desselben gut erklären würde. — Siedendes Benzol entzieht der Cochenille 0,5 bis 2 Proc. Wachs, welches die Oberfläche des Insektes bedeckt, bei der sogen. Silbercochenille in Form eines weissen glänzenden Staubes. Bei den keinen weissen Staub zeigenden Cochenillesorten ist wohl in Folge der Anwendung höherer Temperatur bei der Tödtung das Wachs geschmolzen und dadurch die Oberfläche des Insektes mit einer äusserst dünnen, die natürliche Farbe der Cochenille unverändert durchlassenden und den eigenthümlichen Wachsglanz der Zaccatille hervorbringenden Schicht geschmolzenen Wachses überzogen. Nach dem Ausziehen der Cochenille mit Benzol werden beim Behandeln derselben mit Aether 1,5 bis 2 Proc. Myristin und 4 bis 6 Proc. eines flüssigen Fettes entzogen. Das Wachs, Coccerin genannt, schmilzt bei 106° ; die Analyse desselben führte zu der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{60}(\text{C}_{31}\text{H}_{61}\text{O}_2)_2$.

E. Guignet¹⁾ bestätigt, dass das Chlorophyll durch verdünnte

1) Compt. rend. 100 S. 434.

Säuren zersetzt wird, mit Basen aber Salze bildet; das Natriumsalz bildet dunkelgrüne Nadeln (J. 1884. 515).

Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Chlorophylllösung erhält man nach E. Schunk¹⁾ einen grünschwarzen Niederschlag, welcher die beiden Farbstoffe Phyllocyanin und Phylloxanthin enthält. Löst man in Aether und schüttelt mit Salzsäure, so nimmt diese das Phyllocyanin auf, Phylloxanthin bleibt im Aether zurück.

K. Buchka und A. Erck²⁾ suchten die Zusammensetzung des Brasilins durch Herstellung von Abkömmlingen desselben festzustellen. Tetraacetylbrasilin, $C_{16}H_{10}O_5(OC_2H_3)_4$, entsteht beim Erhitzen des Brasilins mit Essigsäureanhydrid auf 130° . Das durch Behandeln von Brasilin mit dampfförmigem Brom erhaltene Tetrabrombrasilin, $C_{16}H_{10}Br_4O_5$, gibt mit essigsaurem Natrium und Acetylchlorid Tetrabromtetraacetylbrasilin: $C_{16}H_6Br_4O_5(OC_2H_3)_4$. Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5$, wurde dadurch erhalten, dass eine ätherische Lösung von Brasilin mit Salpetersäure oxydirt wurde. Es ist bis jetzt noch nicht möglich, Brasilin in einfachere Bestandtheile glatt zu zerlegen.

Zur Untersuchung von Brasilienholzextract löst H. Trimble³⁾ 1 Grm. der Probe in 1 Liter Wasser, verdünnt 1 Kubikcentim. der Lösung mit 10 Kubikcentim. Wasser, versetzt mit 1 Kubikcentim. Kupfersulfatlösung (0,2proc.) und vergleicht die Färbung mit in gleicher Weise behandeltem Hämatoxylin.

Zur Nachweise von Säurefuchsin in Orseilleextract wird nach A. Kertesz⁴⁾ eine geringe Menge Orseilleextract mit ziemlich viel Wasser aufgekocht und filtrirt, bis die Lösung ganz klar ist. Man nimmt davon ins Reagensglas, gibt Benzaldehyd zu und vermischt gut. Nun fügt man Zinnsalz und Salzsäure bei, schüttelt tüchtig um und lässt einige Minuten abstehen. War kein Fuchsin S beigemischt, so wird die untere Schicht ganz rein weiss, während sie fuchsinroth wird, wenn dies der Fall war. Die Reaction ist leicht; nur Sorge man, dass die Lösung mit Wasser stark verdünnt werde. Es lässt sich so noch 1 Th. Fuchsin S in 1000 Th. Orseilleextract nachweisen.

Zur Beurtheilung von Farboldextracten empfiehlt L. Siebold⁵⁾ ein sorgfältig ausgeführtes Probefärben von Wolle, unter Verwendung gleicher Verdünnung und Temperatur; weniger gut eignet sich Baumwolle.

O. Fischer und E. Täuber⁶⁾ stellten Harmin und Harmalin aus Peganum harmala in der von Fritsche angegebenen Weise her. Das Harmin krystallisirt aus Holzgeist in ziemlich langen farblosen Nadeln

1) Proc. Royal Soc. 38 S. 336.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1138.

3) Journ. Soc. Dyers and Colour. 1885 S. 92.

4) Dingl. polyt. Journ. 256 S. 281.

5) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 266.

6) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 400.

vom Schmelzpunkte 256 bis 257°, bei welcher Temperatur es sich schwärzt. Es sublimirt theilweise unzersetzt. Das Harmalin bildet aus Holzgeist krystallisirt kleine deutliche Tafeln, welche schwach gelblich sind und bei 238° unter vollständiger Zersetzung schmelzen, nachdem sie schon von 230° an zusammengesintert sind. Beide Verbindungen sind einsäurige Basen. Durch Einwirkung von Salzsäure entsteht aus Harmin die Phenol artige Verbindung Harmol: $C_{13}H_{12}N_2O + HCl = C_{12}H_{10}N_2O + CH_3Cl$. Das in gleicher Weise aus Harmalin gebildete Harmanol besitzt die Eigenschaften eines wirklichen Farbstoffes. Es bildet ein orange- bis ziegelrothes, krystallinisches, in Wasser einigermaßen lösliches Pulver. Seine wässrige Lösung besitzt eine prächtige, an die des Acridins erinnernde grüne Fluorescenz, die durch Alkali fast verschwindet, durch Säure schwächer wird. Die Faser wird durch die wässrige Lösung, selbst in grosser Verdünnung noch, tief gelb gefärbt. — Neben Harmin und Harmalin findet sich in den Samen von *Peganum harmala* noch ein stark gelber Farbstoff. Da derselbe in Alkalien und Säuren löslich ist, so ist es wahrscheinlich, dass der Farbstoff mit Harmalol identisch ist.

E. H. Newby (Engl. P. 1884 Nr. 10100) schlägt vor aus Traubenrückständen durch Auskochen mit alkalischem Wasser und Fällen mit Säuren Farbstoffe herzustellen, welche angeblich zum Färben von Geschirrlleder u. dgl. geeignet sind.

Nach weiteren Versuchen von R. Benedikt¹⁾ über das Morin löst sich das Tetrabrommorin, $C_{15}H_6Br_4O_7$, in Alkalien mit tief gelber Farbe. Gegen Fasern verhält es sich insoferne anders als Morin, als es Seide und Wolle aus schwach sauren Bädern auch ohne Anwendung von Beizen sehr schön und vollkommen echt gelb färbt. Erhitzt man den Tetrabrommorinäther mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre andauernd auf 100°, so wird er ebenfalls in Tetrabrommorin übergeführt (J. 1884. 519).

B. Theerfarbstoffe.

1. Farbstoffe der Benzolgruppe. J. H. Stebbins²⁾ erhitzt zur Herstellung von Benzylmethylanilin 1 Th. Methylanilin mit 2 Th. Benzylchlorid 4 Stunden lang. Das Benzylmethylanilin siedet gegen 360° und gibt eine Nitroverbindung, welche durch Zinkstaub zu einer *p*-Amidoverbindung reducirt wird. Zur Herstellung eines dem Malachitgrün ähnlichen Farbstoffes werden 2 Th. Benzylmethylanilin mit 1 Th. Benzaldehyd und 1 Th. Chlorzink auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden ist, worauf man Alkali zusetzt und das etwa noch vorhandene Benzaldehyd oder Amin mit Wasserdämpfen abtreibt. Die Bildung der durch Schütteln mit Aether

1) Monatsh. f. Chemie 1884 S. 670.

2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1885 S. 40.

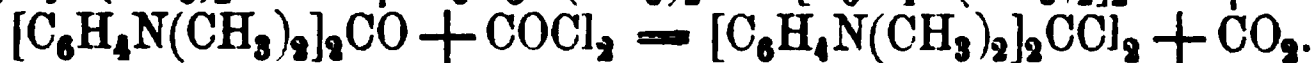
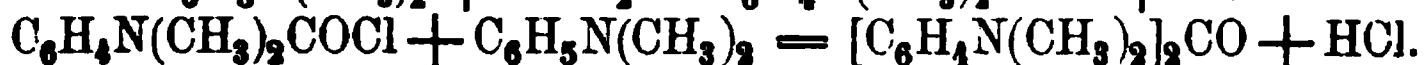
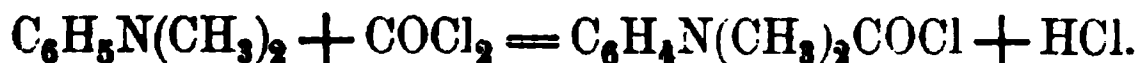
gewonnenen öllartigen Leukobase wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHO} + 2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3\text{C}_7\text{H}_7)_2 = \text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3\text{C}_7\text{H}_7)_2]_2 + \text{H}_2\text{O}.$$
 Durch Erhitzen der Leukobase mit 0,5 Th. Chloranil auf dem Wasserbade erhält man den grünen Farbstoff.

Die Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris (D. R. P. Nr. 32 008) verwendet zur Darstellung blauer und violetter Farbstoffe das Reactionsprodukt des Dimethylanilins auf die Acetone, indem 2 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Aceton oder dessen Homologe mit Chlorzinn im Druckkessel auf 150 bis 200° erhitzt werden sollen. Der durch Benzin gereinigte Rückstand geht durch Oxydation in Farbstoffe über. Werden z. B. 100 Kilogrm. der Base mit 112 Kilogrm. Salzsäure, 500 Kilogrm. Essigsäure, 800 Liter Wasser und 85 Kilogrm. Bleisuperoxyd gemischt, so entwickelt sich der Farbstoff augenblicklich. Man scheidet zuerst das Blei durch schwefelsaures Natron aus und fällt den Farbstoff dann durch eine Mischung von Chlorzink und Kochsalz. Sämmtliche auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe sind in Wasser löslich, färben Wasser jedoch sehr wenig, dagegen gebeizte Baumwolle und Seide in glänzenden Farben. Die von den Ketonen der Fettreihe stammenden Farbstoffe besitzen rein blaue Töne.

In den Werkstätten der Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin wird neuerdings ein violetter Farbstoff gewonnen, welcher nach A. W. Hofmann¹⁾ an Krystallisationsfähigkeit alle Anilinfarbstoffe übertrifft. Der Farbstoff wird durch Behandlung von Dimethylanilin mit gechlortem Ameisensäuremethyläther gewonnen; letzteren hat man durch die Einwirkung von Chlor sowohl auf Ameisensäuremethyläther, als auch auf Chlorkohlensäuremethyläther erhalten. Auf die eine oder andere Art dargestellt, wirkt der gechlorte Aether in Gegenwart von Aluminiumchlorid — Zinkchlorid hat sich minder vortheilhaft erwiesen — auf Dimethylanilin energisch ein. Aus dem Reactionsprodukte wird, entweder unmittelbar oder nach vorhergegangenen Aussalzen des Farbstoffes, ein Chlorid in schönen Krystallen gewonnen. Die untersuchten Krystalle sind undurchsichtig und zeigen im reflektirten Lichte einen eigenthümlich grünlich braunen Metallglanz; sie sind in Wasser und Alkohol mit violett blauer Farbe löslich. Aus Wasser lassen sie sich leicht, aus Alkohol nur schwierig umkrystallisiren. Die Krystalle, welche sich beim langsamen Erkalten der heiss gesättigten Lösung ausschieden, hatten bis zu 4 Millim. im Durchmesser und gehören dem hexagonalen Systeme an. Die Analyse führte auf das salzsaure Salz eines 6fachen methyilirten Pararosanilins: $\text{C}_{19}\text{H}_{12}(\text{CH}_3)_6\text{N}_3\text{Cl}$. Mit Schwefelammonium bei 120° behandelt, bildet sich die Leukobase: $\text{C}_{19}\text{H}_{13}(\text{CH}_3)_6\text{N}_3$. Der Farbstoff ist identisch mit dem von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik (J. 1884. 528) durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin gewonnenen, dessen Bildung durch folgende Gleichungen erläutert wird:

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 767.



E. Erlenmeyer in Frankfurt a. M. (D. R. P. Nr. 30 357) empfiehlt die Herstellung von Rosanilinfarbstoffen durch Oxydation gewisser Vereinigungen von methylierten Aminen mit primären, secundären und tertiären aromatischen Aminen. Zur Herstellung von Pararosanilin werden beispielsweise 120 Th. Dimethylanilin, 465 Th. Anilin und 920 Th. 75procentige Arsensäure, oder 123 Th. Methylviolett, 501 Th. Anilin und 558 Th. Arsensäure unter Umrühren auf 189° gebracht und bei dieser Wärme erhalten, bis eine Probe nach dem Erkalten fest wird. Man kocht die Schmelze mit Wasser aus, erhitzt die Auszüge mit soviel Kochsalz, als die Schmelze wog, und fällt das gebildete blaugrüne salzsaure Salz mit Kochsalz aus. Oder es werden 180 Th. Dimethylanilin, 390 Th. Anilinchlorhydrat, 555 Th. Nitrobenzol und 15 Th. Eisenfeile bezieh. 205 Th. Methylviolett, 582 Th. Anilinchlorhydrat, 555 Th. Nitrobenzol und 15 Th. Eisenfeile unter Umrühren sehr allmählich auf 180° erhitzt und so lange bei dieser Temperatur erhalten, bis eine Probe der Schmelze nach dem Erkalten fest wird; dann wird die Schmelze unter Zusatz von etwas Salzsäure ausgekocht und die filtrirten Auszüge werden mit Kochsalz ausgesalzen. Die Darstellung entsprechender violetter und blauer Farbstoffe lässt sich ebenso ausführen, wie die des Methylviolett nach dem Kupferchlorid-Verfahren, indem man Dimethylanilin oder Methylviolett bezieh. benzylirtes Methylviolett in Vereinigung mit Diphenylamin, Methyldiphenylamin, Aethyldiphenylamin, Benzyldiphenylamin, α -Phenylnaphtylamin, α -Dinaphtylamin u. s. w. durch Kupferchlorid oxydirt. Auch durch Vereinigung von Methylphenylnitrosamin mit Dimethylanilin oder mit Diphenylamin oder von Diphenylnitrosamin mit Mono- oder Dimethylanilin unter Mitwirkung von Chlorzink lassen sich violette und blaue Farbstoffe gewinnen. — Man mischt z. B. 80 Th. Dimethylanilin, 170 Th. Diphenylamin, 50 Th. 50procentige Essigsäure, 100 Th. Kupfervitriol und 2500 Th. Kochsalz, breitet die Mischung auf Blechen aus, oder erhitzt in einem geeigneten Mischapparate, welcher der Luft Zutritt gestattet, 24 Stunden bei 60 bis 80°. Die Farbstoffbildung beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Man erhält eine blaue, schön kupferglänzende Masse, aus welcher zunächst die Natriumsalze mit kaltem Wasser ausgelaugt werden. Der getrocknete Rückstand wird dann mit Salzsäure von 20° B. ausgezogen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr durch Zusatz von Wasser gefällt wird (Auszug A). Der mit Salzsäure erschöpfte Rückstand wird hierauf mit Wasser ausgesüsst, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Der nach dem Abdestilliren des Alkoholes bleibende blaue, kupferglänzende Rückstand wird nach bekannten Methoden in die verschiedenen Sulfosäuren verwandelt, welche Seide und Wolle schön blau färben. Aus dem Auszuge A wird zunächst durch Zusatz von Wasser ein blauvioletter, noch kupferglänzender Farb-

stoff gefällt, der sich in heissem, schwach angesäuertem Wasser zu einer blauen Flüssigkeit löst, welche Seide und Wolle ähnlich färbt wie Violett 6 B. Aus dem Filtrate von diesem kupferglänzenden, blauvioletten Farbstoff lässt sich durch allmählichen Zusatz von Soda ein bronzeglänzendes, in Wasser lösliches, Seide und Wolle mehr rothviolett färbendes Farbstoff gewinnen. — Entsprechende Farbstoffe erhält man, wenn man 170 Th. Diphenylamin, 140 Th. Methylphenylnitrosamin und 150 Th. Chlorzink oder 107 Th. Monomethylanilin bezieh. 60 Th. Dimethylanilin, 200 Th. Diphenylnitrosamin und 150 Th. Chlorzink etwa 12 Stunden unter öfterem Umrühren bei 100° erhitzt.

Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Comp. in Elberfeld (D. R. P. Nr. 32 829) gibt das durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff erhaltene Perchlormethylmercaptan, CCl_4S , bei mässiger Wärme mit tertiären aromatischen Aminen blaue oder violette Farbstoffe der Rosanilinreihe. Aus 1 Mol. Perchlormethylmercaptan und 3 Mol. Dimethylanilin entsteht z. B. das in schönen Krystallen zu erhaltende salzsaure Hexamethylpararosanilin. Aus 1 Mol. Perchlormethylmercaptan und 3 Mol. Methyldiphenylamin entsteht das salzsaure Trimethyltriphenylpararosanilin, welches, in Alkohol mit rein blauer Farbe löslich, nach üblichen Methoden wasserlöslich gemacht werden kann. Entsprechender Weise geben 2 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Methyldiphenylamin salzsaures Pentamethylphenylpararosanilin. Die Farbstoffbildung tritt ebenfalls ein bei Anwendung folgender Amine: Methyläthylanilin, Diäthylanilin, Diamylanilin, Dibenzylanilin, Methylbenzylanilin, Aethylbenzylanilin, Dimethylorthotoluidin, Diäthylorthotoluidin, Dimethyl- α -naphthylamin, Diäthyl- α -naphthylamin.

25 Th. Dimethylanilin werden z. B. mit 8 Th. kohlensaurem Kalium, welcher zur Bindung der in der Reaction entstehenden Salzsäure zugesetzt wird, im Wasserbade in einem mit Rührwerk versehenen Kessel zusammen gerührt und zunächst unter äusserer Abkühlung bei beständigem Rühren 11 Th. Perchlormethylmercaptan zugegeben. Die Temperatur wird dann allmählich innerhalb 24 Stunden auf 80° gesteigert, nach welcher Zeit eine kupferglänzende Schmelze entsteht, die an Wasser das krystallisirende Violett abgibt. Der Ueberschuss von Dimethylanilin wird nach Zusatz von Alkali mit Wasserdampf abgetrieben und die zurückbleibende Farbstoffbase in das Sulfat, Hydrochlorat oder Oxalat verwandelt. Oder es werden 5,6 Th. Perchlormethylmercaptan in ein Gemisch von 6,7 Th. Dimethylanilin, 5,5 Th. Methyldiphenylamin und 5 Th. kohlensaurem Kalium eingetragen unter denselben äusseren Bedingungen, wie eben beschrieben. Aus der Schmelze isolirt man ein sehr blaues Violett.

M. Lange¹⁾ hat gefunden, dass beim Nitrobenzolfuchsinprocess die Nitroverbindungen bloss oxydirend wirken oder, falls dieselben Methylgruppen enthalten, sich nur in so weit an der Rosanilinbildung betheiligen, als sie das zur Entstehung des Carbinols nöthige Kohlenstoff

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1918.

atom liefern. Erwärmt man 40 Grm. eines Gemenges gleicher Moleküle Anilin und Toluidin, von denen die Hälfte in das salzsaure Salz übergeführt war, unter Zusatz einer geringen Menge von Eisenchlorür oder vanadinsaurem Ammon mit 20 bis 25 Grm. Nitrobenzol im Oelbade auf 180 bis 190°, so tritt bald lebhaftere Farbstoffbildung ein und man erhält nach einiger Zeit eine metallglänzende Fuchsinmelze. Während des Processes destillirt mit dem Reactionswasser ein Gemenge von Anilin und Toluidin, sowie Nitrobenzol und Benzol über; letzteres war während der Schmelze, durch Reduction und Stickstoffabgabe, aus dem Nitrobenzol entstanden. Die Schmelze enthielt nach dem Austreiben des unveränderten Anilins, Toluidins und Nitrobenzols mit Wasserdampf, ausser Fuchsin, noch Phosphin und jene zu den Indulinen gehörigen Stoffe, welche durch Zusammentritt mehrerer Moleküle Anilin bezieh. Toluidin, bei Oxydation der Amidogruppe, bei Anwesenheit von Anilinsalz unter Ammoniakbildung entstehen. Ferner wird, besonders beim Erwärmen über 200°, auch Diphenylamin gebildet. Amidoazobenzol, Azobenzol oder Azoxybenzol konnte aus der Schmelze nicht erhalten werden. Das Fuchsin wurde der Schmelze durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser entzogen, durch Aufkochen mit wenig Kreide gereinigt und schliesslich aus Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure und Kochsalz krystallisirt. Wendet man statt des Nitrobenzols 30 Grm. Orthonitrochlorbenzol an und erwärmt, wiederum unter Zusatz von Eisenchlorür, so tritt bei 175 bis 180° Farbstoffbildung ein und man erhält nach einiger Zeit eine Fuchsinmelze von derselben Zusammensetzung wie bei Anwendung von Nitrobenzol. Nach der Reinigung krystallisirt das Fuchsin in gleicher Weise wie das mit Nitrobenzol erhaltene und zeigt auch beim Ausfärben den gleichen Ton. Die anderen in der Schmelze enthaltenen Farbstoffe waren durch Anwendung von Chlornitrobenzol an Stelle von Nitrobenzol ebenso wenig verändert worden als das Fuchsin. Es waren also chlorirte Farbstoffe nicht entstanden. Zu ganz gleichen Ergebnissen bezüglich der Farbstoffbildung und der Natur derselben gelangt man bei Anwendung von Nitranilin, Binitrobenzol, Nitronaphtalin u. s. w. Die Nitroverbindung gibt ihren Sauerstoff ab, entwickelt Stickstoff und geht in den Kohlenwasserstoff bezieh. in ein Substitutionsprodukt desselben über. Um den Beweis zu liefern, dass das Nitrobenzol nicht an der Bildung des Rosanilinmoleküls theilnimmt, sondern nur oxydirend wirkt, wurde der Versuch in gleicher Weise, wie mit dem Gemenge von Anilin und Toluidin, mit reinem Paratoluidin, welches bekanntlich bei der Oxydation kein Rosanilin gibt, ausgeführt. Es wurde dasselbe zur Hälfte in das salzsaure Salz übergeführt und unter Zusatz von Eisenchlorür mit Nitrobenzol auf 180 bis 200° erhitzt. Die erhaltene Schmelze gab an kochendes Wasser ausser Phosphin und braunen Farbstoffen nur Spuren von Fuchsin ab, welches wahrscheinlich durch das noch im Paratoluidin enthaltene Orthotoluidin entstanden war. Es war somit kein Nitrobenzol zu Anilin reducirt. — Bei Nitrotoluol, Nitroxylol, Nitromesitylen u. dgl. findet Oxydation der Amine unter Stickstoffentwicklung aus der Nitro-

verbindung und Reduction derselben zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoffe statt; daneben wird eine oder mehrere der substituierenden Methylgruppen abgespalten, oxydirt und zur Rosanilinbildung verwendet. 20 Grm. Anilin, welches mit Oxydationsmitteln kein Fuchsin lieferte, wurde zur Hälfte in das salzsaure Salz übergeführt und entwässert, wurden unter Zusatz von einer geringen Menge Eisenchlorür mit 15 Grm. Paranitrotoluol im Oelbade erhitzt. Bei 195 bis 200° trat Farbstoffbildung ein und es ergab sich nach einiger Zeit eine Schmelze, welche Fuchsin in reichlicher Menge neben Phosphin und blauvioletten Indulinfarbstoff enthielt. Im Destillate war ausser Anilin und Paranitrotoluol auch Benzol vorhanden. Während der Dauer der Schmelze entwich Stickstoff. 20 Grm. Anilin in der gleichen Weise versalzt und getrocknet, wurden mit wenig Eisenchlorür und 20 Grm. Paranitrotoluolsulfosäure erhitzt. Bei 195 bis 200° trat Farbstoffbildung ein und wurde auch hier, neben Indulin und Phosphin, Fuchsin in reichlicher Menge gebildet. Sulfosäuren von Farbstoffen waren nicht entstanden. Paranitrotoluol und dessen Sulfosäure können demnach mit reinem Anilin Fuchsin bilden, ohne dass in letzterem Farbstoff Sulfosäuren der Farbstoffe entstehen. Es wurden ferner 20 Grm. Anilin mit Salzsäure zur Hälfte versalzt, getrocknet und mit Eisenchlorür und 15 Grm. Orthonitrotoluol erhitzt. Hier trat die Farbstoffbildung schon bei 175 bis 180° ein und es wurden die gleichen Produkte wie bei Anwendung von Paranitrotoluol erhalten. Gleiches Ergebniss erhält man bei Anwendung von Binitroxylol und Trinitromesitylen zur Einwirkung auf Anilin, wobei Methylchlorid und andere chlorirte Methanalkömmlinge entweichen. Diese Abspaltung von Methylgruppen bei der Einwirkung methylierter Nitroverbindungen auf Anilin und die Bildung von Rosanilin entspricht der Bildung von Rosanilin durch Oxydation von Orthotoluidin; auch dort wird jedenfalls eine Methylgruppe vom Benzolkern abgetrennt, oxydirt und zur Rosanilinbildung verwendet. In gleicher Weise ist auch jedenfalls die Bildung von Rosanilin bei der Einwirkung von Nitrobenzylchlorid und Nitrobenzylidenbromid auf Anilin zu erklären.

Fig. 176.

Nach P. Schoop wird in der Fuchsinfabrikation das Arsensäureverfahren zwar wegen der giftigen Abfälle vorzuziehen, doch ist hinsichtlich dem Nitrobenzylverfahren noch zu bemerken, dass dennoch sind folgende Angaben darüber nicht achtenswerth. Der in Fig. 176 ersichtliche Schmelzkessel

1) Dingl. polyt. Journ. 258 S. *276.

1.35 Meter Durchmesser und 1 Meter Höhe ist aus Gusseisen; der Deckel kann durch einen Flaschenzug gehoben werden. An einem Seitentutzen ist das Abzugsrohr für das Destillat angeschraubt. Durch ein Rührwerk wird der Kesselinhalt während der ganzen Dauer der Schmelze in Bewegung erhalten. Eine kleinere Oeffnung dient zur Entnahme von Schmelzproben. Die Einmauerung des Kessels ist derart, dass die Flammengase durch ein durchbrochenes Gewölbe gegen den Boden des Kessels strömen und von dort gleichmässig an der Kesselwand hinaufstreichen, um schliesslich durch einen ringförmigen Abzugskanal dem Kamine zugeführt zu werden. — Von Rothanilin sei die Zusammensetzung zweier bewährter Rothöle angeführt:

	A	B
Anilin	22 Proc.	16,3 Proc.
Orthotoluidin	58,4	68,4
Paratoluidin	19,6	23,3
Spec. Gew. bei 20° .	1,0023	1,0006

Die Arsensäure, welche leicht durch Oxydation des Arseniks mit Salpetersäure hergestellt werden kann, wird so weit eingedampft, bis das Gewicht 75° B. beträgt. Zum Theile wird die regenerirte Arsensäure von der Schmelze (welche zudem auch noch arsensaure Basen enthält) wieder verwendet, wie weiter unten angegeben ist. In den Kessel werden also gefüllt: 700 Kilogrm. Arsensäure (75° B.), 300 Kilogrm. regenerirte Arsensäure (75° B.), 300 Kilogrm. Rothanilin und 200 Kilogrm. Destillat (von früheren Einsätzen). Ist der Kessel kalt, so gesteht die Mischung zu einer dicken Gallerte. Gewöhnlich aber ist der Kessel von früherer Heizung so warm, dass die Mischung flüssig bleibt. Es wird im gefeuert (Morgens 6 Uhr), so dass nach etwa 7 Stunden (Mittags 1 bis 2 Uhr) die Destillation beginnt. Nun wird das Feuer so geregelt, dass stündlich 10 Liter Destillat übergehen. Nach 20 Stunden (20 bis 25 Eimer Destillat) wird stärker gefeuert, bis stündlich 20 Liter Destillat kommen. Nachdem im Ganzen etwa 400 Liter übergegangen sind, ist die Schmelze bereits dickflüssig geworden. Nun werden fleissig Proben genommen und die Schmelze unterbrochen, sobald dieselbe teigartig geworden ist. Der Deckel wird rasch in die Höhe gezogen und der Kesselinhalt mittels kupferner Schöpfer auf eiserne Bleche ausgeschöpft. Die Dauer der Schmelze beträgt also ziemlich genau 36 Stunden. Sobald die Schmelze dickflüssig wird, lässt man das Feuer nur sehr schwach unterhalten, indem die Temperatur des Kessels allein genügend ist, die Reaction zu beendigen. Nur längere Erfahrung lehrt den wichtigen Punkt kennen, wenn die Schmelze unterbrochen werden muss. Ist dieselbe zu dünnflüssig, dann ist die Fuchsin ausbeute etwas niedrig; ist dieselbe aber fest geworden, so ist es eine saure Arbeit, mit Meisseln die Masse aus dem Kessel zu schaffen. Während des Ausschöpfens werden die Kupferlöffel häufig in kaltes Wasser getaucht, um ein Kleben der Schmelze daran zu verhindern. Vor den dick qualmenden Anilindämpfen schützt sich der Arbeiter durch einen vor Mund und Nase gebundenen, mit etwas Essig-

säure befeuchteten Schwamm. Auch findet nach je 2 bis 3 Minuten A
lösung statt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in faustgrosse Stüc
zerschlagen. Gewicht durchschnittlich 886 Kilogrm. Der Bruch d
Schmelze ist muschelrig, goldglänzend und spröde. — Das Destill
wird in einem grossen Scheidetrichter aufgesammelt und etwa 100 Kil
grm. Salz zur Flüssigkeit gefügt. Das Oel scheidet sich nun leicht
der Oberfläche ab. Die Salzlösung wird abgezogen und nach Ermitteln
des Anilingehaltes diazotirt, mit Naphtollösung gefällt und auf Napht
orange verarbeitet. Die Oelschicht wird in einer Blase rectificirt und f
folgende Schmelzen benutzt. Das Destillat von Rothöl A und B enthäl

Rothöldestillat	A	B
Anilin	29 Proc.	21 Proc.
Orthotoluidin	71	79
Paratoluidin	—	—
Spec. Gew. bei 18° .	1,0076	1,0057

Noch vortheilhafter wird das Destillat auf Safranin verarbeitet
Durchschnittlich liefert eine Schmelze 220 Kilogrm. Destillatanilin
— Die Schmelze wird nun auf einem Kollergange mit gusseisern
Tellerplatte nass verrieben, bis ein feiner Schlamm entstanden ist. Zwe
stündiges Reiben genügt gewöhnlich. Der Schlamm wird in ein Druck
fass abgelassen und durch eine Filterpresse getrieben. Während d
Filtrat in einer eisernen Dampfpfanne eingeeengt wird, um die regenerirte
Arsensäure zu erhalten, wird der Pressrückstand nochmals mit lauem
Wasser aufgerührt und wieder filtrirt. Das nun erhaltene Filtrat wird
zum Zerreiben des nächsten Postens Schmelze benutzt. Selbstverständ
lich wird die Schmelze in kleineren Posten von je etwa 100 Kilogrm

Fig. 177.

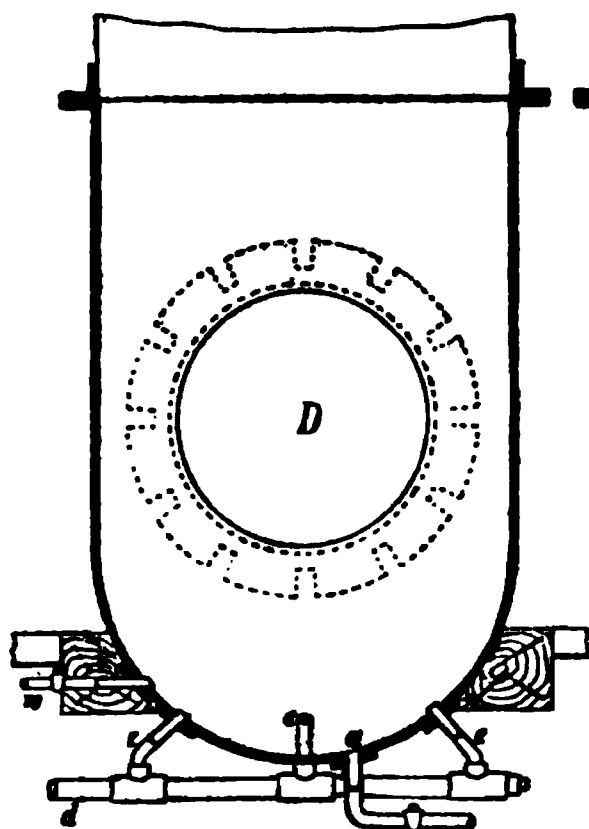
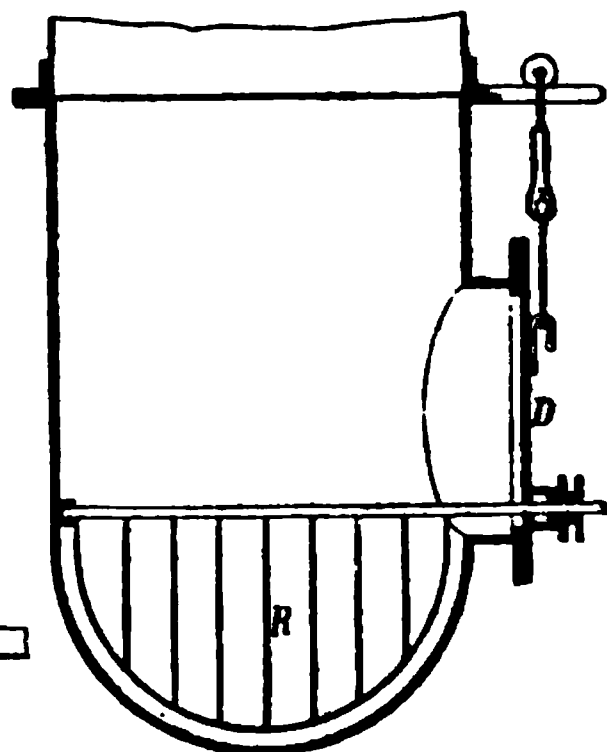


Fig. 178.



zerrieben. Die so ausgewaschene Rohschmelze stellt ein gelbgrünes Pul
ver dar, welches nun im Auskockkessel (Fig. 177 und 178) einer
zweimaligen Auslaugung mit kochendem Wasser unterworfen wird

Während zuerst die Fuchsinmelze in offenen Gefässen mit Dampf gekocht wurde, nachher liegende, geschlossene Cylinder, welche ein Auskochen unter geringem Drucke ermöglichten, angewendet wurden, bedient man sich jetzt stehender Extractionsapparate. Der in Fig. 177 und 178 dargestellte Apparat besteht aus dem gusseisernen Untersatze mit Einfüllöffnung für die pulverisirte Schmelze, welche durch einen auf Schienen laufenden Deckel *D* verschlossen werden kann. Am halbkugelig geformten Boden dieses Untersatzes befinden sich drei Dampfeinlässe *e*, von 37 Millim. Durchmesser, symmetrisch angeordnet, welche aus der gemeinschaftlichen Dampfleitungsröhre *d* (50 Millim.) gespeist werden. Ferner ist etwas höher der Wassereinlauf *w* (37 Millim.) angebracht und an der tiefsten Stelle der Abfluss *a*. Der Deckel *D*, welcher die kreisförmige Füllöffnung verschliesst, wird mit Schrauben befestigt; derselbe ist mit einer Stopfbüchse versehen, welche der von Hand zeitweilig in Thätigkeit zu setzenden Achse des Rührwerkes *R* als Führung dient. Ueber dem Untersatze erhebt sich der obere, cylindrische, aus Kesselblech genietete Theil des Apparates, welcher oben durch eine schwach gewölbte Decke abgeschlossen ist. In etwa $\frac{3}{4}$ der Höhe des ganzen Apparates befindet sich ein kleiner Ablasshahn, welcher die Stelle, bis zu welcher der Kessel mit Wasser gefüllt wird, bezeichnet. Ausserdem ist an der Decke ein Manometer angebracht, welches den im Kessel herrschenden Dampfdruck anzeigt. Der Obertheil aus Kesselblech ist mittels Schrauben an den Untersatz befestigt. Der ganze Apparat, welcher einen Durchmesser von 1 Meter und eine Höhe von 4,5 Meter besitzt, ruht mittels des untersten, halbkugeligen Theiles auf einem soliden Holznägel. In $\frac{3}{4}$ der Höhe ist der Apparat ebenfalls noch durch einen Rahmen geführt, um Schwankungen zu verhüten. — Für ununterbrochenen Betrieb sind wenigstens zwei am besten neben einander stehende Auskochkessel nöthig. Zweckmässig theilt man von vornherein die Rohschmelze in 10 gleiche Theile. Jeder Theil, also 88,6 Kilogr., wird für sich zerrieben und dann das ausgelaugte Pulver in den Auskochkessel gebracht. Der Deckel wird geschlossen und Wasser bis zum Ueberlaufen des oberen Hahnes zufließen gelassen. Nun wird auch dieser Hahn geschlossen und Dampf eingeleitet. Der Flüssigkeitsinhalt beträgt etwa 3600 Liter. Wenn das Wasser kocht, wird der Dampfzufluss derart geregelt, dass das Manometer 1,5 bis 2 Atmosphären zeigt. Nach 4 Stunden (im Ganzen) wird die Brühe durch eine Filterpresse gedrückt und das Filtrat in einen grossen Behälter geleitet. Der Rückstand wird nun in den zweiten Auskochkessel gebracht und nochmals mit 3600 Liter Wasser auf gleiche Weise ausgezogen. Diese zweite Brühe wird nun in den ersten Apparat, der bereits mit einer frischen Ladung beschickt ist, übergedrückt, so dass also stets die frische Schmelze mit dem zweiten Auszuge des früheren Einsatzes ausgekocht wird. Der doppelt ausgezogene Rückstand, ein Humus ähnliches Pulver, bildet den einen Theil der giftigen, unverwerthbaren Fuchsinrückstände. — Die Farbbühe einer Auskochung (etwa 3600 Liter) setzt nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen

etwas Unreinigkeit ab; sie wird nun in ein unten stehendes Gefäss abgelassen und noch heiss mit 200 Kilogr. Steinsalz verrührt. Der arsenigsaure Verbindung in Lösung gewonnene Farbstoff verwandelt sich jetzt in das Chlorhydrat, welches durch die Anwesenheit des Salzes beim Erkalten sich ziemlich vollständig ausscheidet. Die nach 2 Tagen abgezogene Lauge wird in einem grossen Behälter gesammelt und von Zeit zu Zeit mit etwas Kalkmilch der noch vorhandene Farbstoff gefällt; derselbe wird filtrirt und später für sich verarbeitet. Die nunmehr erhaltene Lauge, viel arsenige Säure u. dgl. enthaltend, soll vollständig mit Kalk gefällt werden, um das Arsen zu entfernen. Dies geschieht leider öfters gar nicht oder unvollständig, so dass die giftigen Wässer, in die Flüsse geleitet, diese ausserordentlich verunreinigen. Der auf diese Weise zu erhaltende Kalkniederschlag liefert beträchtliche Massen und bildet den zweiten grösseren Theil der giftigen Rückstände.

Das ausgesalzene Rohfuchsin wird nun der Reinigung unterworfen; neben verschiedenen Fuchsinen, Chrysanilin, Mauvanilin, Violanilin enthält es noch weitere bisher wissenschaftlich nicht bekannte Bestandtheile. Die Trennung der Bestandtheile von einander beruht auf einer systematisch durchgeführten fractionirten Fällung. Das aus zwei Wannen erhaltene Rohfuchsin (entsprechend $\frac{1}{8}$ Schmelze) wird nun in einer Holzbütte in 1000 Liter Wasser durch Aufkochen mit Dampf gelöst. Nun fügt man zu der kochenden Brühe 40 Liter Sodalösung (4procentige, also hergestellt durch Lösen von 40 Kilogr. calcinirte Soda in 1000 Liter Wasser) allmählich hinzu. Es scheidet sich hierdurch ein Theil des Farbstoffes als grün- und goldglänzendes Harz an den Wänden der Bütte sowie an der Oberfläche der Lösung ab. Das Harz wird abgeschöpft und die Flüssigkeit rasch durch ein grobmaschiges Filter in eine Holzbütte gegossen. Dem Filtrate werden 2 Liter Salzsäure zugefügt, um einerseits Chrysanilinausscheidung zu verhindern, andererseits die Krystallisation des Fuchsins zu verzögern. Auf die Flüssigkeit wird ein Deckel mit Holzstäben gesetzt, wodurch die Abkühlung derselben langsamer vor sich geht. Wenn der Deckel nach 2tägiger Pause abgenommen wird, ist derselbe mit einer Schicht schöner Krystalle überzogen. Die Lauge wird nun in einen Behälter fliessen gelassen und auch die an der Wand und am Boden sitzenden Krystalle abtropfen gelassen. Man lässt diese Fuchsinkrystallisation an der Luft trocknen und stellt sie zum Schlusse in eine 40° warme Trockenstube. Es werden so 20 Kilogr. Fuchsinkrystalle gewonnen, während etwa 4 Kilogr. Fuchsin in der Mutterlauge enthalten sind und das Gewicht des abgeschiedenen „Harzes“ 15 bis 16 Kilogr. beträgt. Die Krystallisationsmutterlauge wird mit Natronlauge gefällt und die als rothbrauner Schlamm abgeschiedene Farbbase, nachdem sich etwa 40 Kilogr. (auf trockene Substanz berechnet) davon angesammelt haben, in Salzsäure gelöst. Mit dieser Lösung wird genau so verfahren, wie bei der Reinigung der Rohfuchsinbrühe, d. h. es wird durch Zusatz von Sodalösung etwa

1, des Farbstoffes als Harz ausgeschieden; das Filtrat liefert dann beim Erkalten wieder Fuchsinkrystalle. In dieser Krystallmutterlauge bleibt jetzt neben weniger Fuchsin schon sehr viel Chrysanilin. Durch Fällen derselben mit Natronlauge, Filtriren und Eindampfen der Base mit Essigsäure erhält man das Z i m m t b r a u n. — Die Harzabscheidung von der Reinigung des Rohfuchsins (Harz I) wird in Salzsäure gelöst, wobei jedoch schon beim Kochen der sauren Brühe sich etwas Harz abscheidet, welches hauptsächlich M a u v a n i l i n ist. Durch vorsichtigen Zusatz von Sodalösung wird abermals ein Theil des Farbstoffes abgeschieden und die Mutterlauge liefert (nach dem Filtriren und Erkalten) noch etwas Fuchsin. Die Krystallisationslauge von dieser Fuchsinabscheidung wird mit dem Harze I (siehe oben) vereinigt. Das Harz II, von der Reinigung des Harzes I abstammend, wird abermals in Salzsäure aufgelöst und die saure Brühe gekocht, wobei sich wieder etwas M a u v a n i l i n ausscheidet, welches entfernt wird. Die heisse Lösung wird nun mit Kochsalz versetzt, wobei Cerise ausfällt. Es wird filtrirt und die Farblase, nach dem Auswaschen, mit Salzsäure neutralisirt und in eisernen Pfannen mit Dampfheizung eingedampft. Es wird so das Cerise des Handels gewonnen. — In dem Filtrate von Ceriseniederschlag wird das gelöst gebliebene Fuchsin mit Natronlauge niedergeschlagen und die erhaltene Base mit dem aus Harz 1 bleibenden Harze 2 vereinigt. Die weitere Behandlung der Rückstände ist aus dem Schema S. 506 ersichtlich. — Es ist klar, dass die mehr oder weniger vollständige Trennung der Nebenprodukte von den Marktbedürfnissen abhängig ist. Auch fallen die verschiedenen Fractionen bei verschiedenen Behandlungen sehr ungleich aus. Die gewünschten Töne von Fuchsin, Cerise, Zimmtbraun, Marron u. s. w. werden demnach durch Mischen der geeigneten Produkte hergestellt. Das Mauvanilin (neben Violanilin) ist ein fast werthloses Produkt, welches höchst selten mit rauchender Schwefelsäure löslich gemacht, häufig aber vernachlässigt wird. — Um ein Fuchsin auf den Gehalt an Chrysanilin zu prüfen, löst man eine Probe desselben in heissem Wasser auf. Man fügt nun etwas Salzsäure hinzu und in kleinen Portionen Zinkstaub, so lange, bis die rothe Farbe der Lösung verschwunden ist. Die Reduction wird durch Erwärmen unterstützt. Von Chrysanilin freies Fuchsin löst sich zu einer wasserhellen, nicht gefärbten Flüssigkeit, während ein Gehalt an Chrysanilin eine mehr oder weniger kräftige Gelbfärbung der Flüssigkeit bewirkt. — Das Arsensäureverfahren soll gegenüber dem Nitrobenzolverfahren den Vortheil haben, dass die Menge der Nebenprodukte derart bedeutender ist, um die Rentabilität immer noch auf seine Seite zu rücken. Indess liefert auch das Nitrobenzolverfahren ein sehr schönes Marron, welches den Vergleich mit dem auf anderem Wege erhaltenen gut aushält. Ausser für die Fabrikation von Säurefuchsin ist das nach obigem Verfahren erzeugte Fuchsin nur für geringe rothstichige Rosanilinblau zu verwenden und auch hier insbesondere nur für das sogen. „Soluble-Blau“. Weder Baumwollblau, noch Alkaliblau können daraus in befriedigender Weise hergestellt werden.

(Systematische fractionirte Fällung.)



Man kann durch vorhergehende Trennung des Krystallfuchsin's allerdings ein Rosanilin erhalten, welches tauglicher für die Blaufabrikation ist; ganz feine Blau jedoch sind nicht damit erhältlich.

Schoop¹⁾ empfiehlt ferner zur Untersuchung der Anilinderivate die Paratoluidinbestimmung von Weith und Merz²⁾. Von den mit Potasche getrockneten Proben werden 10 Kubikcentim. in ein Fractionskölbchen von 80 bis 100 Kubikcentim. Inhalt gegeben und darauf 10 Kubikcentim. Essigsäureanhydrid zugefügt. Das Gemisch erhitzt sich und kommt bei Anwesenheit von erheblichen Mengen Paratoluidin sogar zum Kochen. Nun wird ein Thermometer eingesetzt und das Kölbchen, mit schräg nach aufwärts gerichtetem Destillationsrohre, im Paraffinbade während 2 Stunden auf 140° erwärmt. Hierauf werden zum Kolbeninhalte 30 Kubikcentim. Eisessig gefügt und nun die Mischung in 400 Kubikcentim. Wasser gegossen; das Kölbchen wird mit weiteren 400 Kubikcentim. Wasser nachgespült. Je nach der Menge des Acetparatoluids scheidet sich dasselbe sofort in feinen, filzigen Nadelchen aus, oder die Fällung beginnt erst nach einiger Zeit. Ist nach 48-stündigem Stehen kein Niederschlag bemerkbar, so entsteht auch bei wochenlangem Stehenlassen keiner. Nachdem also die Mischung 2 Tage gestanden hat, wird der Niederschlag abfiltrirt und mit etwas verdünnter Essigsäure (1 : 10) gewaschen. Der zwischen Filtrirpapier abgepresste und bei 90° getrocknete Niederschlag wird gewogen. Der Schmelzpunkt soll bei 145° liegen. 149 Th. Acetparatoluid entsprechen 107 Th. Paratoluidin, oder 1000 Th. Paratoluidin entsprechen 1392 Th. Acetparatoluid; 1000 Th. Acetparatoluid aber 718 Th. Paratoluidin. — Das spec. Gew. des Oeles wird mit der Westphal'schen Wage bestimmt. Es wurden beobachtet:

	Spec. Gewicht	Temperatur	Ausdehnungscoefficient	Spec. Gewicht	Temperatur
Anilin (ganz rein)	1,0377	1,0°	0,000799	1,0214	21,4°
Orthotoluidin (rein)	1,0145	0,8	0,000795	0,9978	21,8
Paratoluidin (rein) berech. .	1,0053	0,0	—	0,9690	41,0
I. Gleiche Th. Anilin und o-Toluidin	1,0262	0,8	0,000808	1,0102	20,6
II. Gleiche Th. Anilin und p-Toluidin	fest	1,0	—	1,0050	20,9
III. Gleiche Th. Anilin, o- und p-Toluidin	1,0190	0,8	0,000804	1,0034	20,2
IV. 1 Th. Anilin und 75 Th. o-Toluidin	1,0318	1,5	0,000834	1,0162	20,2
Orthotoluidin { Weiler u. Co. . . .	1,0138	2,0	0,000831	0,9980	21,0
α-Rothöl {	1,0212	1,5	0,000788	1,0074	19,0
β-Rothöl (D'Andiran)	1,0217	0,8	0,000817	1,0060	20,0
Destillat von α-Rothöl	1,0251	1,4	0,000820	1,0092	20,8
Destillat von β-Rothöl	1,0250	1,4	0,000827	1,0092	20,5

Der mittlere Ausdehnungscoefficient beträgt 0,00081.

1) Chem. Zeit. 1885 S. 1785.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1869 S. 433.

Die Fuchsindestillate sind frei von Paratoluidin. Es genügt somit eine einfache spezifische Gewichtsbestimmung einer getrockneten Oelprobe. Wenn dann das spezifische Gewicht des

$$\begin{array}{ll} \text{Anilin (bei } 1^\circ) 1,0377, & \text{ferner } x = \text{Kubikcentim. Anilin,} \\ \text{Orthotoluidin (bei } 1^\circ) 1,0143, & y = \text{Kubikcentim. Orthotoluidin,} \\ \text{spec. Gew. des Destillates (bei } 1^\circ) \alpha, & x + y = 100 \text{ Kubikcentim.,} \end{array}$$

$$\text{ist } y = \frac{1,0377 - \alpha}{0,0234} 100 \quad \text{und } x = 100 - y.$$

Auf diese Weise berechnet sich aus

Mischung IV	23,6 Proc.	Orthotoluidin	+ 76,4 Proc.	Anilin
Mischung I	50,0 „	„	+ 50 „	„
Destillat von α -Rothöl	53,0 „	„	+ 47 „	„
Destillat von β -Rothöl	53,0 „	„	+ 47 „	„
Echappées von γ -Rothöl	70,8 „	„	+ 29,2 „	„
(spec. Gew. 1,0076, 18,0°)				
Echappées von δ -Rothöl	79,0 „	„	+ 21,0 „	„
(spec. Gew. 1,0057, 18,0°)				

Die Probe mit Essigsäureanhydrid zeigte in keinem der Fuchsindestillate Paratoluidin an. — Seltener tritt der Fall ein, dass ein Gemenge von Orthotoluidin und Paratoluidin vorliegt. Hier genügt wieder die genaue spezifische Gewichtsbestimmung.

$$\begin{array}{l} \text{Wenn } y = \text{Kubikcentim. Orthotoluidin} \\ \quad z = \text{Grm. Paratoluidin} \\ \quad \alpha = \text{spec. Gew. der Mischung} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} y \\ z \\ \alpha \end{array}} \right\} \text{ bei } 1^\circ.$$

$$\text{so ist } z = \frac{1,0143 - \alpha}{0,0098} 100.$$

Genauer ist die Bestimmung des Paratoluidins nach Weith und Merz — Eben so selten kommt wohl der Fall vor, dass ein Gemenge von Anilin und Paratoluidin zur Analyse vorliegt.

$$\begin{array}{l} \text{Wenn } x = \text{Kubikcentim. Anilin} \\ \quad z = \text{Grm. Paratoluidin} \\ \quad \alpha = \text{spec. Gew. der Mischung} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} x \\ z \\ \alpha \end{array}} \right\} \text{ bei } 1^\circ$$

$$\text{so ist } z = \frac{1,0377 - \alpha}{0,0332} 100.$$

Analyse der Rothöle. Das Paratoluidin wird nach Weith und Merz bestimmt und das spezifische Gewicht wie bekannt ermittelt. Ist dann:

$$\begin{array}{l} x = \text{Kubikcentim. Anilin} \\ y = \text{Kubikcentim. Orthotoluidin} \\ z = \text{Grm. Paratoluidin} \\ x + y + z = 100 \\ z = z \text{ (bekannt)} \\ \alpha = \text{spec. Gew. des Oels bei } 1^\circ \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{so ist:} \\ y = \frac{(100 - z)(1,0377 - \alpha) + z(1,0045 - \alpha)}{0,0234} \\ x = 100 - (x + z) \end{array} \right.$$

Auf diese Weise wurden gefunden:

	Anilin	Orthotoluidin	Paratoluidin
Rothöl α (Weiler u. Co.)	41,2 Proc.	35,0 Proc.	23,8 Proc.
Rothöl β (D'Andiran)	36,5	49,8	13,7
Rothöl γ (engl., dunkel)	22,0	58,4	19,6
Rothöl δ (engl., hell)	16,3	60,4	23,3

Analyse einiger anderer Produkte:

(Direkt bestimmt mit Essigsäureanhydrid)		
	Paratoluidin	Orthotoluidin
Paratoluidin. kryst. (Courtois u. Co.)	91,0 Proc.	9,0 Proc.
Orthotoluidin (mit Oxalsäure gereinigt)	11,8	88,2
Orthotoluidin OP (Courtois)	20,6	79,1
Orthotoluidin OPPP (Courtois)	9,0	91,0
Orthotoluidin Weiler (I)	6,6	93,4
Orthotoluidin Weiler I (Controlbest.)	6,0	94,0
Mischung II	48,1	51,9
Mischung III 32,6 Proc. Anilin	31,8	35,6

Der Umstand, dass die Resultate für Paratoluidin bei der Bestimmung mit Essigsäureanhydrid zu niedrig ausfallen, beruht wohl darauf, dass das Paratoluidin, welches zu den Mischungen verwendet wurde, noch etwas Orthotoluidin enthielt, indem es fast nicht möglich ist, durch blosses Umkrystallisiren orthotoluidinfreies Paratoluidin zu erhalten. — Durch Fuchsin schmelzen im Grossen und im Kleinen wurde festgestellt, dass die Ausbeute an Fuchsin nicht steigt, wenn auch der Gehalt eines Oels an Paratoluidin noch so gross ist. So lieferten z. B. zwei Oele, wovon das eine 12 Proc. Paratoluidin, das andere 25 Proc. Paratoluidin enthielt, dieselbe Ausbeute an Fuchsin. Da nun in den Destillaten nie Paratoluidin getroffen wird, so geht das überschüssige Paratoluidin einfach verloren, während Anilin und Orthotoluidin wenigstens im Destillate theilweise wiedergewonnen werden. Ein Rothöl, welches mehr als 10 Proc. Paratoluidin enthält, wird also nach dem Arsensäureverfahren stets mit Verlust verarbeitet, und zwar mit desto grösserem, je höher der Ueberschuss an Paratoluidin ist. Jedenfalls ist das Orthotoluidin am meisten bei der Fuchsinbildung betheiligt, indem die Ausbeute bei der Schmelze steigt mit abnehmendem specifischem Gewichte des Oels und die Destillate von der Schmelze immer reicher an Anilin sind als das verwendete Oel. Durch sorgfältige Vergleichung der Oele, ihrer Destillate und der Menge des gebildeten Fuchsins scheint es, nachdem die Analyse der Oele keine weiteren Schwierigkeiten bietet, möglich, den Antheil zu ermitteln, welchen jeder der drei Oelbestandtheile an der Fuchsinbildung nimmt.

Zur Prüfung des technischen Anilinhydrochlorates bestimmt R. Williams¹⁾ den Säuregehalt durch Titration mit Normalnatronlauge; Toluidin erkennt man beim Erwärmen des Salzes mit Arsensäure auf 180° durch Rothfärbung.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D. R. P. Nr. 29 962) hat gefunden, dass zur Herstellung von Farbstoffen statt des früher vorgeschlagenen Chlorkohlenoxydes (vgl. J. 1884. 522) auch Abkömmlinge desselben verwendbar sind, welche durch Chloriren der durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Methyl-, Aethyl-, Isobutyl- und Amylalkohol darstellbaren und an sich unwirk-

1) Chemic. News 50 S. 299.

samen Chlorameisensäureäther entstehen. Zur Darstellung dieser gechlorten Ester leitet man so lange Chlor durch die genannten Aether, bis eine reichliche, von beträchtlicher Temperaturerhöhung begleitete Chloraufnahme stattfindet. Die Reaction verläuft am schnellsten im Sonnenlichte und muss anfänglich durch Abkühlung gemässigt werden: man erkennt ihren Fortgang durch die zunehmende Fähigkeit des chlorirten Produktes, mit Tetramethyldiamidobenzophenon sofort in der Kälte oder beim gelinden Erwärmen die stark blauen Ketonhaloidabkömmlinge zu erzeugen. Schliesslich verdrängt man gelöstes Chlor und Salzsäuregas durch einen trockenen Luftstrom und kann dann das gesamte so erhaltene Chlorirungsprodukt verwenden. — Zweckmässig scheidet man indessen aus demselben durch fractionirte Destillation die wirksamsten Fractionen ab. Man erhält so aus dem Chlorameisensäuremethylether eine sehr kräftig wirkende Fraction vom Siedepunkt 110 bis 120° und aus den Chlorameisensäure-Aethyl-, Isobutyl- und Amyläthern entsprechende gechlorte Aethyl- (Siedepunkt 140 bis 170°), Isobutyl- (Siedepunkt 210 bis 230°) und Amylester (Siedepunkt 230 bis 250°). Mit steigendem Kohlenstoffgehalte nimmt die Reactionsfähigkeit dieser Chlorkohlenoxydderivate ab. Zur Darstellung des krystallisirten Methyl- violett werden z. B. 10 Kilogr. Tetramethyldiamidobenzophenon mit 20 Kilogr. gechlortem Chlorameisensäureäthyläther (Siedepunkt 140 bis 170°) unter Abkühlung gemischt. Dann lässt man die Reaction bei 40° bis 50° fortschreiten, bis die Mischung stark blau geworden. Setzt 20 Kilogr. Dimethylanilin zu und erwärmt 3 bis 4 Stunden lang in Wasserbade auf 70 bis 80°.

Nach J. Levinstein in Manchester (D. R. P. Nr. 30 889) gehen die salpetersauren Salze der aromatischen Amine durch Behandeln mit kalter concentrirter Schwefelsäure in Nitroamine über. Es scheint, dass hierbei fast ausschliesslich Metanitroverbindungen gebildet werden. Nachgewiesen wurde dies beim Anilin, welches hauptsächlich ein bei 107° schmelzendes Produkt liefert, dessen Acetverbindung bei 143° schmilzt und das nach der Reduction ein Phenylendiamin gibt, welches in bekannter Weise mit Salpetrigsäure behandelt, Bismarckbraun liefert. Orthotoluidin gibt ein bei 106° schmelzendes, aus Alkohol in langen Nadeln, aus Toluidin in derben Prismen krystallisirendes Nitrotoluidin. Auch dieses gibt nach der Reduction ein Toluylendiamin, welches bei der Behandlung mit Salpetrigsäure braune Farbstoffe erzeugt. Diese

Verbindung kommt wahrscheinlich die Constitution $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)$ zu. Das Paratoluidin, in obiger Weise behandelt, liefert ein bei 77 bis 78° schmelzendes Orthonitrotoluidin: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)$. Dieses reducirt, ergab ein Metatoluylendiamin. — Es werden z. B. 10 Kilogr. Anilinnitrat möglichst fein gepulvert und in sehr kleinen Abschnitten in 40 Kilogr. concentrirter Schwefelsäure eingetragen, welche auf -5° abgekühlt ist. Es ist dafür Sorge zu tragen, dass gut gerührt wird und dass die Temperatur nicht über $+5^\circ$ steigt. Die Lösung wird in 400

Liter Wasser gegossen und vorsichtig mit Natronlauge gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, gepresst und in Salzsäure gelöst. Dann lässt man entweder nach dem Filtriren das in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln sich ausscheidende Chlorhydrat auskrystallisiren, oder man fällt die Base und reinigt durch Krystallisation aus Toluol oder irgend einem anderen Lösungsmittel.

E. Nölting¹⁾ untersuchte die Azyline, welche zuerst von Lippmann und Fleissner²⁾ durch Einwirkung von Stickoxyd auf tertiäre Amine, Dimethylanilin, Diäthylanilin u. s. w. dargestellt sind und als Substitutionsprodukte des symmetrischen Diamidoazobenzols, $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, angesehen werden. Zu 10 Gramm $C_6H_4N(CH_3)_2NH_2HCl$, welche in 20 Kubikcentim. Wasser gelöst waren, wurden 1,7 Grm. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. gesetzt und sodann 3,3 Grm. Natriumnitrit in concentrirter wässeriger Lösung. Das Becherglas, welches sich in einem Gemische von Eis und Kochsalz befand, wurde etwa eine Stunde stehen gelassen, sodann der Inhalt zu einer gekühlten Lösung von 5,8 Grm. Dimethylanilin in 40 bis 50 Kubikcentim. Eisessig gegossen. Man lässt einige Zeit stehen und fügt sodann Wasser und essigsaures Natron im Ueberschusse hinzu. Das ausfallende Tetramethylazylin, $C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$, wird durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Dasselbe wurde auch erhalten durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Base: $C_6H_4(NH_2)N_2 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$, welche man als Dimethylazylin bezeichnen könnte und die von Meldola durch Einwirkung von Diazoparanitrobenzol auf Dimethylanilin und nachheriger Reduction erhalten wurde. Es ist dies eine weitere Bestätigung der Formel. — Wie die Chrysoidine besitzen die damit isomeren Azyline färbende Eigenschaften; jedoch scheint es in Anbetracht ihrer verhältnissmässig kostspieligeren Darstellungsweise unwahrscheinlich, dass sie je praktische Verwendung finden werden.

Zur Herstellung von Metachlorbenzaldehyd¹⁾ behandeln die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. (D. R. P. Nr. 31842) die aus den Amidoverbindungen darstellbaren Diazoverbindungen mit Kupferchlorür. Zu diesem Zwecke wird das nitrirte Benzaldehyd durch Reduction in Amidobenzaldehyd übergeführt und aus diesem in salzsaurer Lösung mit Nitrit das Diazochlorid des Benzaldehydes gebildet. 50 Th. Metanitrobenzaldehyd werden z. B. mit einer Lösung von 225 Th. Zinnchlorür in 300 Th. rauchender Salzsäure reducirt. Die Reaktionsmasse wird nach dem Verdünnen mit wenig Wasser auf 0° abgekühlt und mit einer Auflösung von 23 Th. salpetrigsaurem Natron in 90 Th. Wasser langsam versetzt. Die so erhaltene Flüssigkeit, welche das Diazochlorid, $C_6H_4 \cdot CHO \cdot N_2Cl$, enthält, lässt man zu einer siedenden Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure fliessen. Hier-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1143.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1883 S. 2768.

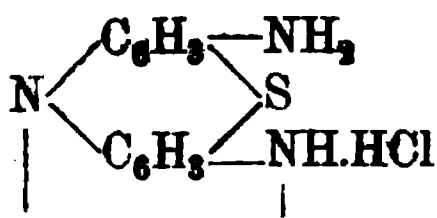
auf wird der Metachlorbenzaldehyd aus der Reaktionsmasse mit Wasserdämpfen abdestillirt.

E. Erlenmeyer in Frankfurt a. M. (D. R. P. Nr. 30 357) giebt ein Verfahren zur Darstellung rother, violetter und blauer Farbstoffe der Rosanilinreihe durch Oxydation gewisser Verbindungen von methyilirten Aminen mit primären, secundären und tertiären aromatischen Aminen. Rothe Farbstoffe werden durch Oxydation von Verbindungen der methyilirten Amine mit primären aromatischen Aminen dargestellt. Man bedient sich hierbei sowohl des Arsen säure- als auch des Nitrobenzolverfahrens. Von den methyilirten Aminen eignet sich am besten das Dimethylanilin und das Methylviolett in Combination mit Anilin oder Orthotoluidin bezw. mit den beiden letzteren gleichzeitig. — Violette und blaue Farbstoffe werden durch Oxydation von Combinationen von methyilirten Aminen mit secundären und tertiären aromatischen Aminen erhalten. Die Darstellung dieser Farbstoffe lässt sich in derselben Weise ausführen wie die des Methylviolett nach dem Kupferchloridverfahren, indem man Dimethylanilin oder Methylviolett bezw. benzylirtes Methylviolett in Verbindung mit Diphenylamin, Methylphenylamin, Aethyldiphenylamin, Benzoyldiphenylamin, α -Phenyl-naphtylamin, α -Dinaphtylamin u. s. w. durch Kupferchlorid oxydirt. Auch durch Vereinigung von Methylphenylnitrosamin mit Dimethylanilin oder mit Diphenylamin oder von Diphenylnitrosamin mit Mono- oder Dimethylanilin unter Mitwirkung von Chlorzink lassen sich violette und blaue Farbstoffe gewinnen.

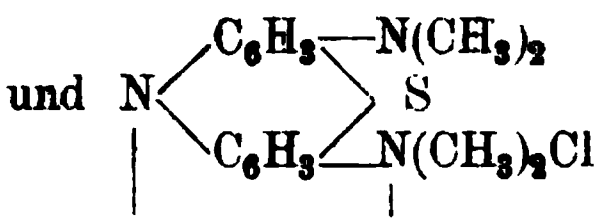
Nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen (D. R. P. Nr. 29 943) werden zur Herstellung von Methylviolett in 100 Kilogramm Dimethylanilin 18 und 20 Kilogramm Chlorkohlenoxyd bei 20° eingeleitet und nach 24stündigem Stehen ferner 50 Kilogramm Dimethylanilin und 30 Kilogramm gepulvertes Chlorzink zugegeben. Dann wird unter beständigem Rühren bei 40 bis 50° Chlorkohlenoxyd bis zur Gewichtszunahme von 20 Kilogramm eingeleitet und die Reaction durch 6stündiges Erwärmen auf 50° zu Ende geführt. Aus der erhaltenen Farbstoffschmelze wird in bekannter Weise durch Uebersättigen mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf die Farbstoffbase abgeschieden und solche zweckmässig in ihr Sulfat umgewandelt. Aus der heissen Lösung des letzteren kann man durch Zusatz von Kaliumsalz das schön krystallisirende Chlorhydrat des Methylviolett abscheiden. In derselben Weise verfährt man bei der Darstellung der entsprechenden violetten Farbstoffe aus Diäthylanilin und Methyläthylanilin (vgl. 1884. 524).

A. Bernthsen¹⁾ zeigt, dass dem Lauth'schen Violett und dem Methylenblau die nachstehenden Constitutionsformeln zukommen:

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2854 u. 2860.



salzsaures Lauth'sches Violett



salzsaures Methylenblau.

Wie man das Lauth'sche Violett aus dem geschwefelten Diphenylamin durch Nitrirung und Amidirung erhält, so gelangt man auch auf dem umgekehrten Wege, durch Einführung von Schwefel in *p*-Diamidodiphenylamin, zu diesem Farbstoff. Das aus dem Gemisch der rohen Dinitrodiphenylnitrosamine nach der Vorschrift von Witt¹⁾ dargestellte *p*-Dinitrodiphenylamin wurde mittels Zinkstaub und Eisessig reducirt, und die erhaltene Diamidobase in freiem Zustand mit Schwefel erhitzt. Aus der Schmelze liess sich durch Ausziehen mit Salzsäure und Oxydation mit Eisenchlorid nach geeigneter Reinigung salzsaures Lauth'sches Violett mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften gewinnen. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Ferner lässt sich Lauth'sches Violett qualitativ als gebildet nachweisen, wenn man *p*-Nitranilin mit Schwefel erhitzt und die Schmelze in geeigneter Weise weiter behandelt. Nitriert man Thiodiphenylamin mit schwächerer Salpetersäure, so entsteht auch Mononitrodiphenylaminsulfoxyd, $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{SO}$, welches mit Zinn und Salzsäure die Amidoverbindung liefert. Diese gibt mit Eisenchlorid in saurer Lösung einen violettrothen Farbstoff, dessen Base als Imidothiodiphenylimid, $\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NHS}$ bezeichnet werden kann. Das salzsaure Salz wird am bequemsten durch Fällern der ätherischen Lösung der Base mit Chlorwasserstoffgas gewonnen. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und besitzt die Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$. Mit Chlorzink vereinigt es sich zu einer schön krystallisirenden Doppelverbindung. Dieselbe ist in kaltem, chlorzinkhaltigem Wasser fast unlöslich, dagegen in reinem Wasser leichter, sehr leicht in der Hitze, auch in Alkohol leicht löslich. Es bildet beim Krystallisiren aus verdünnter, chlorzinkhaltiger Salzsäure lange, braune, schwach grün glänzende Nadeln oder dünne Prismen, deren Analyse die Formel $2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HCl} + \text{ZnCl}_2$ ergeben hat. Zur Unterscheidung des Imidothiodiphenylimids vom Lauth'schen Violett u. s. w. erweist sich, abgesehen von der beträchtlichen Verschiedenheit der Färbung, der Umstand sehr geeignet, dass einige Tropfen einer verdünnten Lösung des letzteren auf Filtrirpapier gegossen, die auch beim Methylenblau sich bildenden, ziemlich scharf begrenzten Kränze gaben, während eine ähnliche Lösung des neuen Farbstoffs sich auf Papier ohne Kranzbildung gleichmässig ausbreitet. Die Salze des Imidothiodiphenylimids färben Seide u. s. w. violettroth mit bräunlichem Stich. Als Farbstoffe besitzen sie keinen grösseren Werth.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 S. 1402.

Durch Einführung der Hydroxylgruppe in Thiodiphenylamin wurde Hydroxythiodiphenylamin, $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{OH}$ erhalten. Dasselbe besitzt einen ausgesprochenen Phenolcharakter, löst sich in Alkalien mit Leichtigkeit auf und wird einer ätherischen Lösung durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entzogen, während es umgekehrt aus seiner verdünnt alkoholischen, mit Ammoniak versetzten Lösung durch Aether ausgezogen wird. Es zeigt ferner in ausgesprochener Weise Aehnlichkeit mit den vom Thiodiphenylamin sich ableitenden Leukobasen. Schon an der Luft, auch z. B. in ätherischer Lösung, oxydirt es sich schnell wieder zum Oxythiodiphenylimid. Seine alkalische Lösung gleicht völlig einer Indigküpe, sowohl was die rasche Oxydationsfähigkeit, als auch die Fähigkeit zu färben, betrifft, nur ist der aufschwimmende Schaum wie das nach Art mit dem Indigo sich ausscheidende, weil in Alkali unlösliche, Oxydationsprodukt (Oxythiodiphenylimid) nicht blau, sondern nur braun gefärbt.

Nach N. Fränkel¹⁾ ist der Grundstoff des Methyleneblau: das Thiodiphenylamin, $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}$, aus Diphenylamin und Schwefel dargestellt, neutral und verbindet sich auch in ätherischer Lösung nicht mit Salzsäure. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird es theilweise in Diphenylamin zurückverwandelt. Durch Erhitzen mit Chlorzink wird es gleichfalls entschwefelt, so dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Benzoesäure Phenylacridin entsteht. Das bei der Darstellung des Thiodiphenylamins auftretende, stark riechende Oel ist als Phenylsulfhydrat erkannt. Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure geht das Thiodiphenylamin theilweise in einen Phenolartigen Farbstoff, das Thionit $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NSO}_2$ über.

Zur Herstellung von Triphenylamin werden nach Cl. Klebe und C. Heydrich²⁾ 40 Grm. Diphenylamin zum Sieden gebracht und 3 Grm. Natrium sehr allmählich in die kochende Flüssigkeit eingetragen, in welcher es sich unter Wasserstoffentwicklung löst. Obwohl zur Umwandlung des gesammten Diphenylamins in Diphenylaminnatrium die doppelte Menge Natrium erforderlich wäre, darf man die angegebenen Menge doch nicht überschreiten, da sonst Verkohlungen eintreten. Nachdem das Natrium gelöst ist, lässt man zu der etwa 300° heissen Mischung langsam 21 Grm. Brombenzol hinzulaufen und kocht zur Vollendung der Reaction noch etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang. Die flüssige, tiefschwarze Masse wird nun von dem Bodensatz von Bromnatrium in eine tubulirte Retorte abgegossen und fractionirt destillirt. Es geht zuerst viel unverändertes Diphenylamin und dann ein über 360° siedendes Destillat über, welches für sich aufgefangen wird und beim Erkalten erstarrt. Durch 2maliges Umkrystallisiren wird das Triphenylamin $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$, in bei 127° schmelzenden Krystallen erhalten. Beim Erwärmen von Triphenylamin mit Benzotrichlorid und Chlorzink erhält man ein

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1843.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2156.

dunkelgrüne Schmelze, welche sich mit prächtig grüner Farbe in Alkohol löst. Die Farbbase, durch Alkalien gefällt und mit Aether ausgeschüttelt, bleibt beim Verdunsten desselben harzig zurück. In Säuren löst sie sich mit grüner, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, welche beim Zusatze von Wasser grün wird. Die Salze sind in Wasser schwer löslich. Mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink gibt Triphenylamin gleichfalls eine grüne Schmelze. — Trinitrotriphenylamin, $(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)_3\text{N}$, entsteht beim Eintragen der berechneten Menge rauchender Salpetersäure in eine Lösung des Triphenylamins in Eisessig. Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht salzsaures Triamidotriphenylamin: $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl})_3$. Dasselbe gibt mit Eisenchlorid eine schön blaue, mit Chloranil eine blaugrüne Färbung. Kaliumbichromat gibt einen schön blaugrünen Niederschlag.

Nach E. Nölting¹⁾ liefert Metatoluidin beim Erhitzen mit Rosanilin und Benzoessäure einen blauen, in Wasser unlöslichen Farbstoff. Das bei der Fabrikation des Blau als Verdünnungsmittel angewendete Anilin lässt sich nicht durch Phenol, wohl aber durch Naphtalin ersetzen, ohne aber Vortheile zu bieten. — Wie die *p*-Diamine des Benzols und Toluols, so gibt auch *p*-Amidophenol mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid einen violetten Farbstoff.

Zur Darstellung von Sulfosäuren violetter Farbstoffe reduciren die Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Comp. in Elberfeld (D. R. P. Nr. 31 509) das gewöhnliche Methylviolett des Handels, stellen die Benzylabkömmlinge der entstandenen Leukobase dar, welche alsdann sulfonirt und durch Oxydation in Farbstoffsulfosäuren umgewandelt werden. oder sie reduciren die benzylirten Violett des Handels, führen die Leukobasen in Sulfosäuren über und oxydiren. Zur Reduction der gewöhnlichen und benzylirten Violett werden 10 Kilogramm Farbstoff in 40 Kilogramm 50proc. Essigsäure gelöst, die Lösung wird auf 40° erwärmt und allmählich unter Umrühren mit 1 Kilogramm Zinkstaub versetzt. Die Lösung der so erhaltenen Leukobase wird filtrirt, mit 200 Liter Wasser verdünnt mit 15 Kilogramm kohlensaurem Natrium versetzt. Die gefällte Base wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge oder Ammoniak nochmals gefällt. Die aus gewöhnlichem Methylviolett entstandene Leukobase kann als Pentamethylparaleukanilin:



betrachtet werden. 10 Kilogramm trockene Leukobase werden in einem mit Rührwerk versehenen Druckkessel mit 3,5, 7 oder 10,5 Kilogramm Benzylchlorid, je nachdem man eine, zwei oder drei Benzylgruppen einführen beabsichtigt, und der äquivalenten Menge Natronhydrat, also 1,1, 2,2 oder 3,3 Kilogramm, welche zuvor in der 5fachen Menge Wasser gelöst sind, im Oelbade einige Stunden auf einer Temperatur von 120 bis 150° erhalten. Hierbei tritt im Falle der Anwendung mehrerer Moleküle Benzylchlorid die Benzylgruppe sowohl an Stelle des Wasser-

1) Bullet. de Mulhouse 1885 S. 146.

stoffes der Amidogruppe, als auch an Stelle von Methylgruppen, die abgespalten. Das Reaktionsprodukt wird zur Reinigung mehrere Stunden mit Wasserdämpfen behandelt oder auch mit verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt, mit Ammoniak gefällt und getrocknet. — Die Sulfonirung der so auf verschiedenen Wegen erhaltenen benzylirten Leukobasen kann nach bekannten Sulfonirungsmethoden, z. B. unter Anwendung von 66procentiger Schwefelsäure in der Wärme oder von rauchender Schwefelsäure in der Kälte, bewerkstelligt werden, wobei keinerlei Zerstörung stattfindet. Man löst z. B. 10 Kilogramm trockene Base in 30 Kilogramm 66proc. Schwefelsäure, fügt unter starker Kühlung allmählich so viel rauchende Schwefelsäure zu, bis spurenweise freies Anhydrid auftritt. Je nach der Anzahl der in den Leukobasen enthaltenen Benzylgruppen entstehen Mono-, Di- u. s. w. Sulfosäuren. Die Monosulfosäure, durch Reduction von benzylirtem Violett 5 B des Handels leicht rein zu erhalten, ist eine schwache Säure und zeigt einen noch halb basischen Charakter. Essigsäure mag aus ihrem schwer löslichen Natronsalze, welches aus kochendem Wasser in silberglänzenden Blättchen krystallisirt, die ebenfalls in Wasser schwer lösliche Sulfosäure frei. Leicht löslich dagegen ist dieselbe in verdünnten Mineralsäuren. Die Sulfosäuren der mehrere Benzylgruppen enthaltenden Leukobasen sind zum Theile auch noch schwer löslich in Wasser, bilden jedoch leicht lösliche Alkali- und Kalksalze. — Die Oxydation der so erhaltenen Sulfosäuren wird mit Bleisuperoxyd, Braunstein oder ähnlich wirkenden Oxydationsmitteln in saurer oder alkalischer Lösung bewerkstelligt; dieselben werden als Kalk- oder Natronsalze in den Handel gebracht. Die Farbstoffmonosulfosäure unterscheidet sich von der Leukomonosulfosäure wesentlich durch die Leichterlöslichkeit ihrer Salze in Wasser und geringere Löslichkeit der freien Sulfosäure in verdünnten Mineralsäuren. Die Sulfosäuren der mehrfach benzylirten Farbstoffe jedoch sind auch in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich. Sämmtliche so gewonnene Farbstoffsulfosäuren gestatten die Anwendung saurer Beizen, wie Schwefelsäure, beim Färben. Die Farbtöne derselben sind um so blauer, je mehr Benzylgruppen sie enthalten.

In derselben Weise kann das Violett 5BW des Handels verarbeitet werden, welches auf Grund seiner technischen Darstellungsmethode nämlich Aethylirung bezieh. Methylierung von Violett 1 B, als Hexamethylrosanilinsalz oder Monoäthylpentamethylrosanilinsalz aufgefasst werden kann; ferner das Violett 5 R des Handels, welches auf Grund seiner technischen Darstellung, nämlich unvollständige Methylierung bezieh. Aethylirung von Fuchsin, wesentlich als ein Gemenge von Tri- und Tetramethylrosanilinsalzen oder Tri- und Tetraäthylrosanilinsalzen betrachtet werden kann, und endlich die Methyläthylviolett und Äthylviolett. — Es wurde ferner versucht, vom Fuchsin bezieh. Rosanilin oder auch unmittelbar von dem als Nebenprodukt der Fuchsinfabrikation in den Fuchsinmutterlaugen vorkommenden Leukanilin ausgehend, durch Methylierung und Aethylirung des auf dem einen oder

anderen Wege gewonnenen Leukanilins und daran sich anschliessende Benzylirung, Sulfonirung und Oxydation zu ähnlichen violetten Farbstoff-sulfosäuren zu gelangen. Die so entstandenen violetten Farbstoff-sulfosäuren besitzen dieselben Eigenschaften, wie die aus den verschiedenen Violett dargestellten. Bei allen den genannten Leukobasen ist der Gehalt von einer oder mehreren Benzylgruppen ein wesentliches Erforderniss; denn diese sind nicht nur als die Träger der Sulfogruppen zu betrachten, sondern bedingen wahrscheinlich auch die werthvollen färbenden Eigenschaften.

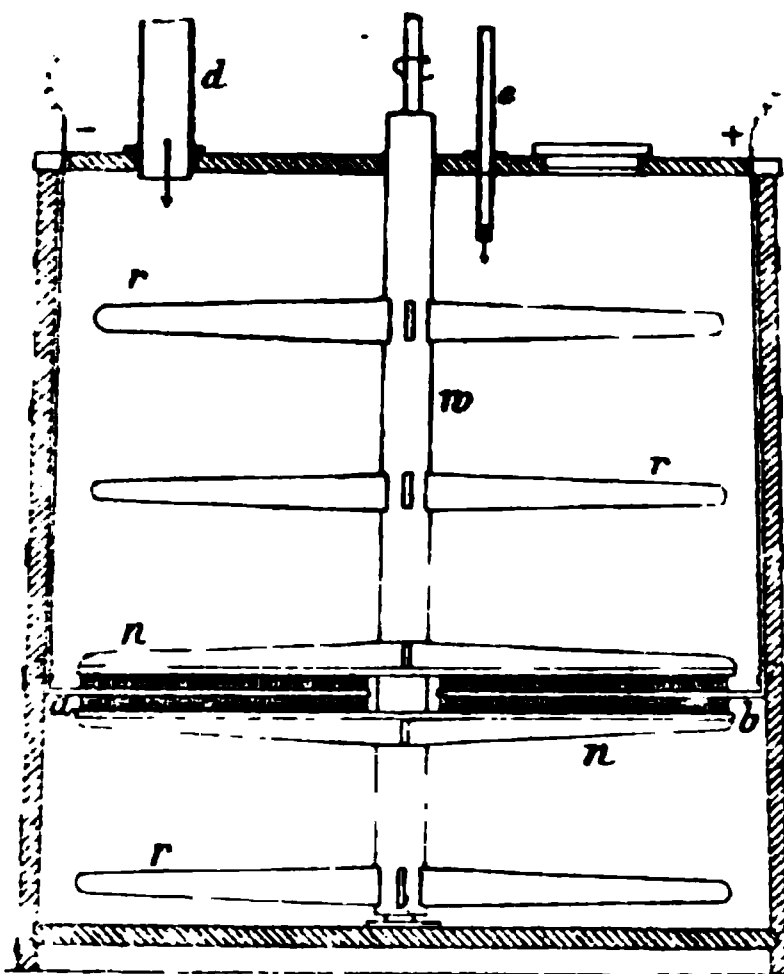
Die Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Comp. in Elberfeld (D. R. P. Nr. 33 088) haben gefunden, dass beim Erhitzen von Benzidin oder dessen Salzen mit rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen unter 120° mit grösster Leichtigkeit eine neue Verbindung, das Benzidinsulfon, gebildet wird, welches sich dann weiter beim Erhitzen mit Schwefelsäuren auf Temperaturen über 120° vollkommen in seine Sulfosäuren umwandelt. Zur Herstellung dieser Verbindung wird 1 Th. Benzidin in 3 bis 4 Th. rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt langsam eingetragen und im Wasserbade bei 100° so lange, gewöhnlich 1 Stunde, erhitzt, bis alles Benzidin verschwunden ist und eine Probe der Schmelze nach dem Versetzen mit Natronlauge aus ihrem Filtrate kein Benzidin in den charakteristischen, silberglänzenden Blättchen mehr auskrystallisiren lässt. Man giesst dann die Schmelze in Wasser und trennt nach etwa 24stündigem Stehen das abgeschiedene schwefelsaure Benzidinsulfon von der überschüssigen Schwefelsäure durch Filtriren. Um dasselbe von etwaigen geringen Mengen von unverändertem Benzidin oder mit entstandenen Sulfosäuren zu trennen, kocht man den grauweissen Rückstand mit Natronlauge und erhält so in fast quantitativer Menge die gelbe Verbindung, welche, abfiltrirt, in heisser und verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge gefällt, als rein gelber Niederschlag erhalten wird. — Das so erhaltene Benzidinsulfon, $(C_6H_5NH_2)_2SO_2$, ist gelb. amorph, in heissem Wasser schwer, in kaltem unlöslich und schmilzt erst über 300° unter Zersetzung. Es besitzt schwach basische Eigenschaften und bildet mit Säuren Salze, von denen das schwefelsaure Salz zum Unterschiede vom schwefelsauren Benzidin sich in heissem, Säure haltigem Wasser leicht löst und beim Erkalten in schönen, langen, seidenglänzenden Nadeln auskrystallisirt. In concentrirter oder rauchender Schwefelsäure löst sich das Sulfon leicht auf und geht beim Erhitzen über 120° in seine Sulfosäuren über. Uebersteigt jedoch die Temperatur 150 bis 160° , so beginnt das Sulfon, sich unter Schwefligsäureentwicklung zu zersetzen, und es bildet sich die Benzidinsulfosäure. Je nachdem man die Mono- oder Disulfosäure des Benzidinsulfons darstellen will, muss man das auf obige Weise dargestellte Sulfon kürzere oder längere Zeit mit rauchenden Schwefelsäuren bei Temperaturen zwischen 120 bis 160° erhitzen. — Um die werthvollste von beiden, die Benzidinsulfon-disulfosäure, in einem Processe ohne Isolirung des freien Sulfons zu erhalten, soll man 1 Th. freies Benzidin oder einfaches schwefelsaures

Benzidin mit 4 Th. rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt, wie oben bei der Darstellung des Sulfons, in einem geschlossenen Gefässe 1 Stunde lang auf 100° erhitzen, darauf die Temperatur auf 150° steigern und hier so lange halten, bis alles Sulfon verschwunden und Benzidinsulfondisulfosäure gebildet ist, nämlich bis eine Probe des Einwirkungsproduktes sich in heissem Wasser leicht löst und auf Zusatz von Base kein gelber Niederschlag mehr entsteht. Darauf giesst man die Schmelze in Wasser und filtrirt die sich ausscheidende Benzidinsulfondisulfosäure ab. — Wie die Benzidindisulfosäure, so bildet auch das Benzidinsulfon in seiner Tetrazoverbindung mit Phenolen, Amiden und deren Sulfosäuren Farbstoffe, welche echter und bläulicher als die Benzidins sind. Man erhält z. B. rothe Farbstoffe mit Phenol, Resorcin, α - und β -Naphtol und deren Sulfosäuren, violette, wasserunlösliche, aber spritlösliche Farbstoffe mit α - und β -Naphtylamin, blauviolette, wasserlösliche Farbstoffe mit den Sulfosäuren des α - und β -Naphtylamins und gelbe Farbstoffe mit Anilin, Toluidin, Xylidin und dessen Sulfosäuren, sowie mit Salicylsäure. 10 Kilogramm Benzidinsulfon werden z. B. in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und die erkaltete Lösung mit einer Lösung von 5,6 Kilogramm salpetrigsaurem Natron in 12 Liter Wasser diazotirt. Die so erhaltene Diazoverbindung wird darauf zu 18 Kilogramm in Wasser aufgenommener Naphtionsäure hinzugegeben und so viel essigsaures Natron hinzugefügt, bis der Farbstoff sich vollkommen gelöst hat. Der so erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in kochendem Seifenbade blauviolett.

Taucht man nach Ewer u. Pick in Berlin (*D. R. P. Nr. 31 853) zwei Platinplatten als Elektroden in eine Schwefelwasserstoff enthaltende Lösung von Paramidodimethylanilin in verdünnter Schwefelsäure, so bemerkt man an der Kathode alsbald eine lebhaft Wasserstoffentwicklung, während die Flüssigkeit um das positive Platinblech (Anode) sich bläut. Die Blaufärbung verschwindet indessen bald wieder und das vorher blanke Blech bedeckt sich mit einem grauen Anfluge. Wischt man mittels eines Pinsels o. dgl. das Blech blank, so tritt sofort wieder Blaufärbung ein, um jedoch bald wieder zu verschwinden. Sorgt man durch beständiges Bestreichen mittels eines Pinsels dafür, dass das Blech blank bleibt, so tritt bald ein Punkt ein, an welchem unter beständiger Wasserstoffentwicklung an der Kathode sämtlicher Schwefelwasserstoff der Flüssigkeit verschwunden ist, während letztere sich blau zu färben beginnt. Die Flüssigkeit enthält jetzt hauptsächlich Methylenweiss in Lösung. War eine unzureichende Menge Schwefelwasserstoff vorhanden, so hat sich neben Methylenweiss noch die Leukoverbindung des Dimethylanilingrün, das Tetramethyldiamidodiphenylanilin, gebildet. Eine Leukoverbindung des Methylenroth tritt nicht auf. Setzt man die Elektrolyse weiter fort, so färbt sich die Flüssigkeit immer tiefer blau, bis schliesslich eine Zunahme der Blaufärbung nicht mehr eintritt. Statt Schwefelwasserstoff kann man alle Schwefelverbindungen anwenden, welche bei der Elektrolyse Schwefel abscheiden, z. B. Rhodanwasserstoff.

— Sämtliche Paramidoabkömmlinge primärer, secundärer und tertiärer aromatischer Amine geben auf diese Weise violette bis grünblaue Schwefelhaltige Farbstoffe, desgleichen die Leukoverbindungen der zur Dimethylanilingrüngruppe gehörenden Stoffe, sowie das Hydrazodimethylanilin. — In dem verwendeten lackirten hölzernen Bottiche befindet sich eine hölzerne Achse *w* (Fig. 179) mit Flügeln *r* zum Rühren der Flüssigkeit und Bürsten *n*, welche beim Drehen der Achse die plattierten Kupferplatten *a* und *b* an beiden Seiten bestreichen, um auf diese Weise alle festen Ablagerungen beständig von den Platten zu entfernen. Die Platten bilden die Elektroden eines von einer Dynamomaschine gelieferten Stromes. Wendet man eine Maschine mit Wechselstrom an, so dient jede Platte selbstverständlich abwechselnd als Anode und Kathode. In den Bottich füllt man eine Lösung von 1 Th. Amidodimethylanilin in 40 Th. Wasser und 4 Th. Schwefelsäure von 66° B., lässt durch Rohr *e* langsam eine Lösung von Natriumsulfid in Wasser derart einfließen, dass, während jetzt Rührwerk und Dynamomaschine in Thätigkeit sind, die Flüssigkeit, ohne dass wesentlich Schwefelwasserstoff entweicht, doch möglichst mit demselben gesättigt bleibt. Von Zeit zu Zeit entnimmt man der Flüssigkeit Proben; zeigt es sich, dass diese kein Amidodimethylanilin und nur sehr wenig Leukodimethylanilingrün (Tetramethyldiamidodiphenylamin) ausser Methylenweiss enthalten, so stellt man den Zufluss der Natriumsulfidlösung ab und leitet, ohne den elektrischen Strom auszuschalten, einen kräftigen Luftstrom durch das Rohr *d* zur Entfernung des jetzt überschüssigen, in der Flüssigkeit gelösten Schwefelwasserstoffes durch die Flüssigkeit. Wenn die jetzt bald eintretende Blaufärbung nicht mehr zunimmt, stellt man den elektrischen Strom und die Luft ab. Aus der Farbstofflösung wird der Farbstoff auf gebräuchliche Art und Weise hergestellt.

Fig. 180.



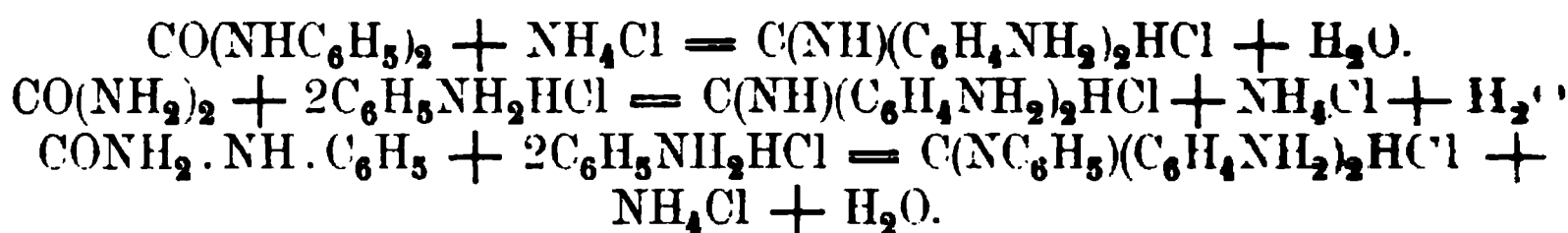
Ewer und Pick in Berlin (D. R. P. Nr. 31 321) beschreiben die Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von tetraalkylirten Diamidobenzophenonen mit Phenolen, welche einerseits die Carbinolgruppe, andererseits neben zwei tertiären Aminogruppen einen Phenolsauerstoff enthalten, entsprechend der allgemeinen Formel:



Diese sowohl basische, wie saure Eigenschaften zeigenden Farbstoffe entstehen durch Einwirkung von Benzophenonchlorid auf Phenol oder durch unmittelbare Condensation des Benzophenons mit dem Phenol; doch muss man im letzteren Falle ein Salz des Amidobenzophenons anwenden. Die Hydroxylgruppe der Farbstoffe lässt sich in eine entsprechende Amidogruppe umwandeln, so dass Farbstoffe von rein basischem Charakter entstehen; dieselben lassen sich ferner in Sulfosäuren überführen und färben Wolle, Seide sowie gebeizte Baumwolle violett bis blau. — Es werden z. B. 20 Kilogr. Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid mit 6 Kilogr. Phenol und 10 Kilogr. fein gepulvertem Chlorzink gemischt und 12 Stunden lang auf 100 bis 110° erhitzt. Die tiefrothe Schmelze wird gepulvert; mit kaltem Wasser laugt man zunächst das überschüssige Chlorzink aus, löst dann in heissem Wasser, filtrirt und fällt schliesslich den Farbstoff mit Kochsalz aus. Der ausgefallene Farbstoff wird in Spiritus gelöst und die Lösung mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natrium versetzt, bis sämtliches Zink ausgefallen ist. Man destillirt aus der vom kohlensauren Zink abfiltrirten Flüssigkeit den Spiritus ab und fällt aus dem Rückstande den Farbstoff durch Kochsalz vollends. Der Farbstoff färbt rothviolett und löst sich in alkoholischem Ammoniak mit rother Farbe. — Oder 25 Kilogr. salzsaures Tetraäthyldiamidobenzophenon werden mit 5,9 Kilogr. Resorcin und 10 Kilogr. Chlorzink 12 Stunden lang auf 100 bis 110° erhitzt. Man laugt die gepulverte Schmelze zunächst mit kaltem Wasser aus, nimmt dieselbe dann in kochendem Wasser auf, filtrirt und fällt das Filtrat mit Kochsalz. Der Farbstoff löst sich leicht in Wasser mit violetter Farbe; die Lösung zeigt starken rothen Dichroismus. Die alkoholammoniakalische Lösung ist purpurroth. Der Farbstoff färbt sehr blauviolett. — Zu einem Gemische von 20 Kilogr. Tetramethyldiamidobenzophenon, 7 Kilogr. β -Naphtol und 10 Kilogr. Chlorzink gibt man 11,5 Kilogr. Phosphoroxychlorid und erwärmt 12 Stunden lang auf 100 bis 110°. Die Masse wird mit kaltem Wasser und dann mit Ammoniaklösung, bis sie zinkfrei ist, ausgelaugt. Alsdann löst man in verdünnter Salzsäure, filtrirt und fällt das Filtrat mit Kochsalz. Der Farbstoff löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. In alkoholischem Ammoniak löst er sich ebenfalls mit blauer Farbe; er färbt blau. — Ferner werden 20 Kilogr. Tetramethyldiamidobenzophenon, 7 Kilogr. α -Naphtol und 10 Kilogr. Chlorzink zusammen geschmolzen. In die Schmelze leitet man 7,5 Kilogr. Chlorkohlenoxyd und erhält dieselbe dann noch 4 Stunden auf 100 bis 110°. Der gebildete Farbstoff ist in kaltem Wasser schwer löslich und färbt rein blau. Zur Umwandlung dieser Farbstoffe in ihre Sulfosäuren werden z. B. 50 Kilogr. des erstgenannten mit 100 Kilogr. rauchender Schwefelsäure mit 10 Proc. Anhydridgehalt solange auf 100 bis 150° erhitzt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe durch kohlensaures Natrium nicht mehr gefällt wird. Die Schmelze wird mit Wasser verdünnt, mit Kalk neutralisirt, das Filtrat zur Trockne ver-

dampft. Aus saurer Lösung färbt dieser Farbstoff rothviolett. — Von dem mit β -Naphthol dargestellten Farbstoffe werden 20 Kilogramm. mit 55 Kilogramm. Schwefelsäure von 66° erhitzt, bis Natriumcarbonat keine Fällung mehr gibt. Der Farbstoff färbt blau. — In ähnlicher Weise können Mono- und Polysulfosäuren mit Hülfe von Schwefelsäurechlorhydrin, Aethionsäureanhydrid, Chloräthylschwefelsäure, Schwefelsäure und reinem Pyrosulfat oder Pyrophosphat dargestellt werden. — Zur Einführung von Amidogruppen in diese Farbstoffe werden z. B. 10 Kilogramm. der Farbbase aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Phenol mit 10 Th. alkoholischen Ammoniaks in einem Druckgefäße 24 Stunden oder so lange auf etwa 180° erhitzt, bis die rothe Farbe der Lösung verschwunden ist. Man destillirt nach beendeter Einwirkung das überschüssige Ammoniak und den Alkohol ab und stellt aus dem Rückstande das salzsaure Salz des Farbstoffes dar. Der Farbstoff färbt rothviolett. Zur Gewinnung eines rein blauen Farbstoffes werden 20 Kilogramm. derselben Farbbase mit 8,5 Kilogramm. α -Naphtylamin und 10 Kilogramm. Chlorzink so lange auf 180° erhitzt, bis eine Probe der Schmelze mit alkoholischem Ammoniak keine blaue Lösung mehr gibt, sondern eine schmutzig rothe Färbung hervorruft. — Oder 20 Kilogramm. des Natronsalzes der Sulfosäure des Farbstoffes aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Phenol werden mit 10 Th. Anilin und 1 Th. Benzoëssäure 24 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Der Farbstoff färbt violettstichig blau. Als Amine finden Verwendung: Ammoniak und die substituirten Ammoniake der Fettsäurereihe, wie Methylamin, Dimethylamin u. dgl., Anilin. Ortho- und Paratoluidin, Xylindin, Cumidin, α - und β -Naphtylamin, Aethylanilin. Zur Darstellung von Sulfosäuren aus den basischen Farbstoffen werden z. B. 20 Kilogramm. des Farbstoffes aus Tetramethyldiamidobenzophenon, Phenol und Anilin mit 40 Kilogramm. rauchender Schwefelsäure von 10 Proc. Anhydridgehalt so lange auf 100° erhitzt, bis kohlen saures Natrium in einer mit Wasser verdünnten Probe keine Fällung mehr hervorruft. Man verdünnt dann die Schmelze mit Wasser, sättigt mit Kalk, filtrirt die Lösung des farbstoff-sulfosauren Kalkes ab und dampft ein. Der Farbstoff färbt violett blau.

Ewer u. Pick in Berlin (D. R. P. Nr. 31936) erhalten gelbe bis braune Farbstoffe durch Einwirkung von Harnstoffen auf aromatische Amine und tetraalkylirte Diamidobenzophenone. Schmilzt man Harnstoff mit salzsaurem Dimethylamin und wasserfreiem Chlorzink zusammen, so färbt sich die Schmelze unter Bildung eines rein gelben Farbstoffes tief gelb. Aehnliche Farbstoffe bilden sich immer, wenn Cyansäure, Harnstoffe oder Abkömmlinge derselben mit aromatischen Aminen unter Bedingungen zusammentreffen, welche eine Condensation ermöglichen, namentlich aus Diphenylharnstoff und Salmiak, Harnstoff und Anilinchlorhydrat, Carbanilamid oder Monophenylharnstoff und Anilinchlorhydrat, Carbanil und Anilinchlorhydrat:



$\text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl} = \text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}.$
 Wenn somit ein Harnstoff bezieh. Cyansäurerest mit dem salzsauren Salz eines aromatischenamins oder ein aromatisch substituierter Harnstoff mit einem Ammoniaksalz unter geeigneten Condensationsbedingungen zusammenkommt, so findet eine Umwandlung der Carbonylgruppe (CO) in Carbimid (CNR) und eine molekulare Umlagerung statt, so dass das Endprodukt eine Bindung von 3 Kohlenstoffatomen aufweist, welche mit der gleichzeitig vorhandenen Doppelbindung des einen Kohlenstoffatoms mit 1 Stickstoffatom für die Farbstoffnatur des Produktes unentbehrlich ist. — Auch die geschwefelten Abkömmlinge der Cyansäure bezieh. des Harnstoffes verhalten sich wie die Sauerstoffhaltigen Verbindungen; doch erhält man bei Anwendung der geschwefelten Cyansäureabkömmlinge der fetten Reihe weniger glatte Ergebnisse, wie bei denen der aromatischen Reihe. Setzt man dem Reaktionsgemisch bei Anwendung geschwefelter Cyansäureabkömmlinge Metalloxyde (wie Bismutoxyd, Zinkoxyd u. dgl.) zu, so verläuft der Process wie bei Sauerstoffhaltigen Cyansäureabkömmlingen. — Farbstoffe derselben Klasse erhält man durch Einwirkung von Cyansäureabkömmlingen auf die tetraalkylirten Diamidobenzophenone. An Stelle eines aromatischenamins oder eines tetraalkylirten Diamidobenzophenons kann man auch ein Gemisch von beiden anwenden im molekularen Verhältnisse von 2 : 1. Diese Bildungsweisen der Farbstoffe haben jedoch wegen des theueren Preises der tetraalkylirten Diamidobenzophenone gegenüber dem billigeren tertiären aromatischen Aminen keinen Vorzug vor erstem Verfahren. — Als Cyansäure bezieh. Harnstoffverbindungen kommen in Betracht: Die Cyansäure, Isocyansäure, Cyanürsäure, sowie die Aether derselben, die Urethane, das Biuret und dessen Alkylabkömmlinge, der Harnstoff, Schwefelharnstoff und deren Aether, das Carbanilamid (Phenylharnstoff), das Sulfocarbanilamid (Phenylsulfoharnstoff), deren Aether und Homologe, in denen die Phenylgruppe durch einen anderen aromatischen Rest vertreten ist; Carbanilid (Diphenylharnstoff), Sulfocarbanilid (Diphenylsulfoharnstoff), deren Aether und Homologe; das Carbanil, das Sulfocarbanil und deren Homologe. Als aromatische Amine: Anilin, Toluidine, Xylidine, Cumidine, Naphtylamine und deren secundäre und tertiäre Methyl-, Aethyl- und Amylsubstitutionsprodukte. Als tetraalkylirte Diamidobenzophenone: Tetramethyl-, Dimethyldiäthyl-, Tetraäthyl-, Dimethyldiamyl-, Diäthyldiamyl- und Tetraamylidamidobenzophenon. — Die Reaction findet auch ohne Anwendung von Condensationsmitteln, wenngleich schwieriger statt. Die Farbstoffbildung erfordert immer ein solches Verhältniss des Reaktionsgemisches, dass Gelegenheit zur Bildung eines Salzes der Farbbase vorhanden ist. Als Condensationsmittel können Chlorzink, Chlormagnesium, Chlorkalcium, Chloraluminium und bei Verwendung der

freien Basen Kaliumpyrosulfat, meta- und pyrophosphorsaure Salze, Phosphorchlorür, Phosphorchlorid, Phosphoroxychlorid, Siliciumchlorid, Siliciumfluorid, Borchlorid und Borfluorid verwendet werden. — Rein gelb färben die Farbstoffe aus einem Harnstoffe bezieh. einem Abkömmlinge desselben aus der fetten Reihe und einem tertiären Amin oder tetraalkylieren Diamidobenzophenon. Goldgelb färben die Farbstoffe aus einem orthotoluylieren, metaxylylieren oder cumylieren Harnstoffe und einem tertiären aromatischen Amin oder tetraalkylieren Diamidobenzophenon. Orangeröthlich färben die Farbstoffe aus einem phenylieren oder paratoluylieren Harnstoffe und einem tertiären aromatischen Amin oder tetraalkylieren Diamidobenzophenon. Braungelb färben die Farbstoffe aus einem α - oder β -naphtylieren Harnstoffe und einem tertiären aromatischen Amin oder tetraalkylieren Diamidobenzophenon.

Folgende Beispiele erläutern das Verfahren: 10 Kilogramm. Orthotoluidinchlorhydrat, 2,2 Kilogramm. Harnstoff und 10 Kilogramm. Chlorzink werden auf 180 bis 220° während 6 Stunden erhitzt. Die tiefgelbe Schmelze wird wie bekannt weiter behandelt. Der Farbstoff hat als solcher wenig technischen Werth; doch entstehen durch Einführung von Methyl-, Aethyl-, Phenyl- u. dgl. Gruppen sehr werthvolle goldgelbe bis braune Farbstoffe. — Oder 10 Kilogramm. Aethylanilinchlorhydrat und 4,2 Kilogramm. Carbanilamid werden mit 10 Kilogramm. Chlorzink 6 Stunden lang auf 180 bis 220° erhitzt, um einen rothorange Farbstoff zu erhalten. — Der braungelbe Farbstoff aus 10 Kilogramm. Carbanilid, 8,6 Kilogramm. Naphtylamin und 10 Kilogramm. Chlorzink hat als solcher wenig technischen Werth; doch sind die durch Einführung von Methyl-, Aethyl-, Phenyl- u. dgl. Gruppen erzielten Abkömmlinge werthvoll. — 10 Kilogramm. Carbometaxyloid, $C_6H_3(CH_3)_2NCO$, werden mit 21 Kilogramm. Dimethylanilinchlorhydrat und 12 Kilogramm. Chlorzink auf 180 bis 220° erhitzt. Der Farbstoff färbt goldgelb. — 20 Kilogramm. Dimethylanilin werden mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. In die auf 130° erhitzte Masse bringt man zunächst unter beständigem Umrühren 20 Kilogramm. trockenes und fein gepulvertes Chlorzink und dann 5 Kilogramm. trockenen und fein gepulverten Harnstoff ein. Unter langsamer Steigerung der Temperatur auf 170 bis 180° lässt man die Schmelze schliesslich noch 6 Stunden gehen. Nach dem Erkalten erstarrt die Schmelze zu einer klaren, tief bräunlichgelben Masse. Dieselbe wird gepulvert und mit kaltem Wasser gewaschen. Alsdann zieht man den Rückstand mit siedendem Wasser aus, filtrirt und fällt das Filtrat mit Kochsalz. Der gefällte Farbstoff wird durch wiederholtes Lösen und Fällen oder durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Man erhält so ein gelbes Krystallpulver. Die wässrige Lösung des Farbstoffes ist rein gelb wie Pikrinsäurelösung und färbt Wolle, Seide und tannirte Baumwolle grünstichig gelb an. — Denselben Farbstoff erhält man, wenn 25 Kilogramm. zweifachsaures Tetramethyldiamidobenzophenon mit 20 Kilogramm. Chlorzink und 4,5 Kilogramm. Harnstoff während 10 Stunden auf 160 bis 180° erhitzt werden. — 10 Kilogramm. Tetrametyldiamidobenzophenon und

11,5 Kilogrm. salzsaures Dimethylanilin, 20 Kilogrm. Chlorzink und 8 Kilogrm. Diphenylharnstoff werden 10 Stunden lang auf 180 bis 200° erhitzt. Der Farbstoff wird wie bekannt gereinigt. Er färbt feurig roth mit stichig orange.

Nach R. Benedikt und Weselsky¹⁾ erhält man ein neues Resorcinblau durch Schmelzen von Resorcin mit salpetrigsaurem Natrium. Zu diesem Zwecke werden 55 Grm. Resorcin mit 18 Grm. Natriumnitrit in einem Kolben im Paraffinbade allmählig auf 130° erhitzt. Die Masse kommt in starkes Schäumen unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak, wird tief blau und erstarrt. Man löst in wenig Wasser, filtrirt und salzt aus. Der Niederschlag, das Natronsalz des neuen Farbstoffes, kann aus wenig Wasser umkrystallisirt werden und wird dann in Form undeutlicher Krystalle erhalten, welche nach dem Trocknen an der Luft kupferrothen Schimmer zeigen. Die wässrige Lösung ist schmutzig blauviolett gefärbt. In absolutem Alkohol ist die Substanz schwer löslich, die Flüssigkeit ist rein blau. Zuweilen zeigt sie eine stark grüne Fluorescenz, was offenbar von der Beimengung eines zweiten Farbstoffes herrührt. Aus einer mit Alkohol versetzten Lösung lässt sich der Farbstoff mit Aether in blauen Flocken fällen. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich beim Ansäuern der freie Farbstoff in dunkelrothen Flocken aus, welche sich in Alkohol leicht lösen und daraus durch Wasser wieder gefällt werden. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blauer Farbe. Durch Zinkstaub und Alkali wird der Farbstoff leicht reducirt, die abfiltrirte Lösung färbt sich an der Luft sehr rasch wieder blau. Durch dieses Verhalten unterscheidet er sich von Weselsky's Diazoresorcin, welches bei der Reduction und Wiederoxydation in Diazoresorufin übergeht, dessen Lösung carmoisinroth mit zinnoberrother Fluorescenz ist. — Die Angaben von Brunner und Krämer (J. 1884, 592) werden bestritten, es wird aber zugegeben, dass die Weselsky'sche Resorufinformel $C_{36}H_{16}(C_2H_3O)_3N_4O_9$ geändert werden muss.

Unter dem Namen: fluorescirendes Resorcinblau ist von der Firma Bindschedler und Busch versuchsweise ein Farbstoff in den Handel gebracht worden, welcher ein Bromderivat des Diazoresorufins ist. Zu seiner Bereitung löst man sorgfältig gereinigtes Diazoresorufin in kohlensaurem Kali auf, fügt Brom hinzu und fällt den Farbstoff mit Salzsäure aus. Der Niederschlag wird gewaschen und in das Natron- oder Ammonsalz übergeführt. Das fluorescirende Blau ist in der zehnprocentigen Paste des Handels in Form grünlänzender, sehr kleiner Nadelchen enthalten. Es löst sich sehr schwer im Wasser und absolutem Alkohol, leichter in verdünntem Alkohol, aus welchem es in grösseren Krystallen erhalten werden kann. Die Lösungen sind blau mit prachtvoll rother Fluorescenz. Auch von concentrirter Schwefelsäure wird es mit blauer Farbe aufgenommen. Aus sauren Bädern auf Seide oder Wolle gefärbt, gibt es blaue Töne mit lebhafter rother Fluorescenz.

1) Monatsh. f. Chemie 1884 S. 534 u. 605.

Die Färbungen sind vollständig säure-, licht- und luftecht. — Den freien Farbstoff kann man durch gelindes Erwärmen der käuflichen Paste mit starker Salzsäure erhalten oder man fällt eine Lösung von salzsaurem Hydrodiazoresorufin mit in Salzsäure gelöstem Brom. Nach dem Umkrystallisiren aus Toluol bildet er braune Nadeln, welche in Wasser unlöslich sind und sich in Alkohol nur wenig leichter lösen, wie seine Salze.

Versetzt man eine verdünnte alkalische Lösung von Diazoresorcin (1 Mol. Diazoresorcin, 9 Mol. Aetzkali) mit Bromwasser (12 Mol. Brom), so erhält man eine dunkelpurpurne flockige Ausscheidung, welche man abfiltrirt und so lange wäscht, bis das Filtrat eine rein blaue, wenn auch nur schwache Färbung zeigt. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist erhält man schöne grüne Krystallnadeln. Die weingeistigen Lösungen dieses Farbstoffes fluoresciren nicht, sie sind rein blau, ebenso die Lösung in Schwefelsäure. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure und bei der Behandlung mit reducirenden Stoffen geht er sehr leicht in das fluorescirende Blau über, gerade so, wie sich Diazoresorufin in Diazoresorcin verwandelt. Auf Seide und Wolle gibt er ein sehr schönes, echtes und leichtbeständiges Blau, nur ist es sehr schwer zu vermeiden, dass sich beim Färben ein Theil des Farbstoffes zu fluorescirendem Blau reducire, wodurch der schöne grünblaue Ton in ein Röthlichblau übergeht. Auch nehmen damit gefärbte Fasern schon beim Dämpfen die Farbe und Fluorescenz des Diazoresorufinderivates an.

Löst man nach O. N. Witt¹⁾ rohes Tetramethylmetaphenylendiamin, welches durch Erhitzen von salzsaurem Metaphenylendiamin mit überschüssigem Methylalkohol auf 160 bis 170° dargestellt wurde, in überschüssiger verdünnter Salzsäure und tröpfelt zu dieser Lösung unter guter Kühlung eine mässig verdünnte Auflösung von Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraunroth und scheidet einen krystallinischen, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag ab, welcher abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem, etwas angesäuertem Wasser umkrystallisirt wird. Nach einmaliger Wiederholung dieses Verfahrens ist das salzsaure Salz des Mononitrosotetramethylmetaphenylendiamins, $C_6H_3N_2(CH_3)_4NO \cdot HCl$, rein und bildet lebhaft glänzende, tief granatrothe Nadeln, welche in Wasser mit weinrother Farbe löslich sind. Auf Zusatz von Natronlauge wird die Lösung orangegelb. Aether nimmt daraus die freie Nitrobase auf.

Mit Aminen und Phenolen gibt die neue Nitrosoverbindung Farbstoffe. Die Abkömmlinge des Naphtolins, der Naphtole und des Resorcins sind durch starke Fluorescenz ausgezeichnet.

Nach R. Möhlau in Dresden (D. R. P. Nr. 33 538) verwandelt sich das Nitrosodimethylanilin unter dem Einfluss der Salzsäure in Dimethyl-, Dimethylmonochlor- und Dimethyldichlorparaphenylendiamin, unter gewissen Umständen in ein Gemenge

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 877.

stoffes der Amidogruppe, als auch an Stelle von Methylgruppen, die abgespalten. Das Reaktionsprodukt wird zur Reinigung mehrere Stunden mit Wasserdämpfen behandelt oder auch mit verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt, mit Ammoniak gefällt und getrocknet. — Die Sulfonirung kann so auf verschiedenen Wegen erhaltenen benzylierten Leukobasen kann nach bekannten Sulfonierungsmethoden, z. B. unter Anwendung von 66proc. Schwefelsäure in der Wärme oder von rauchender Schwefelsäure in der Kälte, bewerkstelligt werden, wobei keinerlei Zerstörung stattfindet. Man löst z. B. 10 Kilogramm trockene Base in 30 Kilogramm 66proc. Schwefelsäure, fügt unter starker Kühlung allmählich so viel rauchende Schwefelsäure zu, bis spurenweise freies Anhydrid auftritt. Je nach der Anzahl der in den Leukobasen enthaltenen Benzylgruppen entstehen Monosulfosäuren, Di- u. s. w. Sulfosäuren. Die Monosulfosäure, durch Reduction von benzyliertem Violett 5 B des Handels leicht rein zu erhalten, ist eine schwache Säure und zeigt einen noch halb basischen Charakter. Essigsäure macht sie aus ihrem schwer löslichen Natronsalze, welches aus kochendem Wasser in silberglänzenden Blättchen krystallisirt, die ebenfalls in Wasser schwer lösliche Sulfosäure frei. Leicht löslich dagegen ist dieselbe in verdünnten Mineralsäuren. Die Sulfosäuren der mehrere Benzylgruppen enthaltenden Leukobasen sind zum Theile auch noch schwer löslich in Wasser, bilden jedoch leicht lösliche Alkali- und Kalksalze. — Die Oxydation der so erhaltenen Sulfosäuren wird mit Bleisuperoxyd, Braunstein oder ähnlich wirkenden Oxydationsmitteln in saurer oder alkalischer Lösung bewerkstelligt; dieselben werden als Kalk- oder Natronsalze in den Handel gebracht. Die Farbstoffmonosulfosäure unterscheidet sich von der Leukomonosulfosäure wesentlich durch die Löslichkeit ihrer Salze in Wasser und geringere Löslichkeit der freien Sulfosäure in verdünnten Mineralsäuren. Die Sulfosäuren der mehreren benzylierten Farbstoffe jedoch sind auch in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich. Sämmtliche so gewonnene Farbstoffsulfosäuren gestatten die Anwendung saurer Beizen, wie Schwefelsäure, beim Färben. Die Farbtöne derselben sind um so blauer, je mehr Benzylgruppen sie enthalten.

In derselben Weise kann das Violett 5BW des Handels verarbeitet werden, welches auf Grund seiner technischen Darstellungsmethode nämlich Aethylirung bezieh. Methylierung von Violett 1 B. als Hexamethylrosanilinsalz oder Monoäthylpentamethylrosanilinsalz aufgefasst ist; ferner das Violett 5 R des Handels, welches auf Grund seiner technischen Darstellung, nämlich unvollständige Methylierung bezieh. Aethylirung von Fuchsin, wesentlich als ein Gemenge von Tri- und Tetramethylrosanilinsalzen oder Tri- und Tetraäthylrosanilinsalzen betrachtet werden kann, und endlich die Methyläthylviolett und Äthylviolett. — Es wurde ferner versucht, vom Fuchsin bezieh. Rosanilin oder auch unmittelbar von dem als Nebenprodukt der Fuchsinfabrikation in den Fuchsinmutterlaugen vorkommenden Leukanilin ausgehend, durch Methylierung und Aethylirung des auf dem einen oder

anderen Wege gewonnenen Leukanilins und daran sich anschliessende Benzylirung, Sulfonirung und Oxydation zu ähnlichen violetten Farbstoff-sulfosäuren zu gelangen. Die so entstandenen violetten Farbstoff-sulfosäuren besitzen dieselben Eigenschaften, wie die aus den verschiedenen Violett dargestellten. Bei allen den genannten Leukobasen ist der Gehalt von einer oder mehreren Benzylgruppen ein wesentliches Erforderniss; denn diese sind nicht nur als die Träger der Sulfogruppen zu betrachten, sondern bedingen wahrscheinlich auch die werthvollen färbenden Eigenschaften.

Die Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Comp. in Elberfeld (D. R. P. Nr. 33 088) haben gefunden, dass beim Erhitzen von Benzidin oder dessen Salzen mit rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen unter 120° mit grösster Leichtigkeit eine neue Verbindung, das Benzidinsulfon, gebildet wird, welches sich dann weiter beim Erhitzen mit Schwefelsäuren auf Temperaturen über 120° vollkommen in seine Sulfosäuren umwandelt. Zur Herstellung dieser Verbindung wird 1 Th. Benzidin in 3 bis 4 Th. rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt langsam eingetragen und im Wasserbade bei 100° so lange, gewöhnlich 1 Stunde, erhitzt, bis alles Benzidin verschwunden ist und eine Probe der Schmelze nach dem Versetzen mit Natronlauge aus ihrem Filtrate kein Benzidin in den charakteristischen, silberglänzenden Blättchen mehr auskrystallisiren lässt. Man giesst dann die Schmelze in Wasser und trennt nach etwa 24stündigem Stehen das abgeschiedene schwefelsaure Benzidinsulfon von der überschüssigen Schwefelsäure durch Filtriren. Um dasselbe von etwaigen geringen Mengen von unverändertem Benzidin oder mit entstandenen Sulfosäuren zu trennen, kocht man den grauweissen Rückstand mit Natronlauge und erhält so in fast quantitativer Menge die gelbe Verbindung, welche, abfiltrirt, in heisser und verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge gefällt, als rein gelber Niederschlag erhalten wird. — Das so erhaltene Benzidinsulfon, $(C_6H_5NH_2)_2SO_2$, ist gelb, amorph, in heissem Wasser schwer, in kaltem unlöslich und schmilzt erst über 300° unter Zersetzung. Es besitzt schwach basische Eigenschaften und bildet mit Säuren Salze, von denen das schwefelsaure Salz zum Unterschiede vom schwefelsauren Benzidin sich in heissem, Säure haltigem Wasser leicht löst und beim Erkalten in schönen, langen, seidenglänzenden Nadeln auskrystallisirt. In concentrirter oder rauchender Schwefelsäure löst sich das Sulfon leicht auf und geht beim Erhitzen über 120° in seine Sulfosäuren über. Uebersteigt jedoch die Temperatur 150 bis 160° , so beginnt das Sulfon, sich unter Schwefligsäureentwicklung zu zersetzen, und es bildet sich die Benzidinsulfosäure. Je nachdem man die Mono- oder Disulfosäure des Benzidinsulfons darstellen will, muss man das auf obige Weise dargestellte Sulfon kürzere oder längere Zeit mit rauchenden Schwefelsäuren bei Temperaturen zwischen 120 bis 160° erhitzen. — Um die werthvollste von beiden, die Benzidinsulfon-disulfosäure, in einem Processe ohne Isolirung des freien Sulfons zu erhalten, soll man 1 Th. freies Benzidin oder einfaches schwefelsaures

zugleich scheidet sich das α -Naphtholblau krystallinisch ab. Es wurde zur weiteren Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und blauvioletten, bronceglänzenden, zackigen Krystallen erhalten, welche bei der Analyse die Formel $C_{18}H_{16}N_2O$ bestätigende Zahlen lieferten. — Das α -Naphtholblau ist wie das Phenolblau in Alkohol leichter löslich als in Aether, in Wasser dagegen gänzlich unlöslich. Von Essigsäure und von Mineralsäuren wird es mit gelber Farbe aufgenommen und durch letztere in der Kälte alsbald in α -Naphtochinon und Dimethylparaphenyldiamin gespalten.

Bei der Darstellung von Nitrosoresorcin und Nitrosoresorcin durch Einwirkung von Amylnitrit auf die Mononatriumsalze der betreffenden Phenole und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure bemerkten Brunner und W. Robert¹⁾ dass sich aus den Waschwässern dunkle Krusten absetzten, bestehend aus einem in Aether löslichen Farbstoff $C_{18}H_{16}NO_6$ und einem unlöslichen.

Th. Lehmann²⁾ hat den Liebermann'schen Farbstoff (J. 1884. 555) spectroscopisch untersucht und empfiehlt denselben als Indicator in der Alkalimetrie.

2. Indigofarbstoffe. Nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D. R. P. Nr. 32238) führt der Ersatz des Orthonitrobenzaldehydes in dem bekannten Acetonverfahren durch Dichlororthonitrobenzaldehyd zu Tetrachlorindigo, einen dem Indigoblau sehr ähnlichen Farbstoffe. Das aus Dichloroäluol³⁾ von 190 bis 200° Siedepunkt durch Behandeln mit Chlor bei etwa 150 bis 170° erhaltene Dichlorbenzylidenchlorid wird durch Digeriren mit etwa 4 Th. einer Mischung aus gleichen Theilen Schwefelsäure von 66° B. und rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt bei 40 bis 50° bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung in den Aldehyd übergeführt. Zur fernereren Reinigung wird der aus seiner Bisulfitverbindung durch Destillation mit überschüssiger Sodalösung im Wasserdampfstrome abgeschiedene und nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Aldehyd scharf gepresst und destillirt. Nach Entfernung des Wassers beginnt die Destillation bei 230°, die Hauptmenge des Aldehyds geht bei 234° (uncorrigirt) über und besteht aus einem Gemenge isomerer Dichlorbenzaldehyde. Zur fernereren Verarbeitung bedient man sich des gesammten festen Destillationsproduktes. Man trägt dasselbe bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur nach und nach in die 15fache Menge einer aus 1 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew., und 2 Th. Schwefelsäure von 1,848 spec. Gew. bestehenden Salpeter-Schwefelsäure ein. Aus der anfänglich klaren Lösung scheiden sich bei beendigter Nitrirung Krystalle flimmer des nitrirten Aldehyds aus. Die Mischung wird dann durch Eiswasser gefällt und das Nitroprodukt nach gutem Auswaschen und Pressen

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 374.

2) Archiv der Pharm. 223 S. 243.

3) Liebig's Annal. 150 S. 291; 152 S. 228.

aus Alkohol umkrystallisirt. Der auf diesem Wege erhaltene Mononitrodichlorbenzaldehyd bildet perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 136 bis 138°. Zur Ueberführung in das entsprechend substituirte Indigoblau wird derselbe mit Aceton und verdünnter Natronlauge behandelt. Der so erhaltene Farbstoff hat die Zusammensetzung eines Tetrachlorindigo und unterscheidet sich vom Indigoblau, dessen wesentlichste Eigenschaften (Sublimirbarkeit, blaue Farbe u. s. w.) er theilt, hauptsächlich durch seine grössere Widerstandsfähigkeit gegen Reductionsmittel und Schwefelsäure. Sowohl die Bildung einer Reductionsküpe, als auch die Darstellung des entsprechenden Indigocarmins erfolgt viel schwieriger als bei dem nicht substituirten Indigo (vgl. J. 1882. 572).

Chlorirt man nach H. Müller in Hersfeld (D. R. P. Nr. 30 329 und 33 064) Benzaldehyd in Gegenwart Wasser entziehender Mittel, z. B. Schwefelsäure, so erhält man Metachlorbenzaldehyd als farblose, bei 206° siedende Flüssigkeit von 1,246 spec. Gew. bei 15°. Beim Nitriren dieses Metachlorbenzaldehyds mit Salpetersäure, Salpeter und Schwefelsäure entsteht vorzugsweise Metachlororthonitrobenzaldehyd, welches aus der Nitirmischung mit Eiswasser ausgefällt und, wiederholt aus Alkohol krystallisirt, gelbliche, bei 60° schmelzende Nadeln bildet. Löst man dieses Metachlororthonitrobenzaldehyd in Aceton, versetzt diese Lösung mit etwas Wasser und dann mit verdünnter Natronlauge, so scheidet die Lösung nach kurzer Zeit Chlorindigo ab. Der so erhaltene Chlorindigo ist dem reinen Indigo täuschend ähnlich; er ist ein tiefblaues, unter dem Mikroskope krystallinisches Pulver mit kupferrothem Strich, geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien, etwas löslich in heissem Chloroform, Anilin und Benzalchlorid. Beim Erhitzen sublimirt der Chlorindigo unter theilweiser Zersetzung; beim Destilliren mit Natronhydrat zerfällt er in Kohlensäure und Chloranilin. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet er eine in Wasser lösliche Sulfosäure, welche Wolle blau färbt. Durch reducirende Mittel, wie Eisenvitriol und Alkalien, entsteht aus dem Chlorindigo eine Küpe, welche wie die Küpe des gewöhnlichen Indigos verwendet werden kann. Entzieht man dem Chlorindigo das Chlor durch Wasserstoff im Entstehungszustande, so erhält man Indigo. Wendet man anstatt des Chlores Brom an, so erhält man die entsprechenden Bromabkömmlinge.

W. Löw¹⁾ untersuchte die Indigodicarbonsäure. Zunächst wurde Terephtalaldehyd aus dem durch Bromiren von Paraxylol erhaltenen p-Xylylenbromid durch Kochen mit Wasser hergestellt und daraus durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Terephtalaldehydsäure: $C_6H_4 \cdot COH \cdot CO_2H$. Mit Schwefelsäure und Kalisalpeter bildet sich Nitroterephtalaldehydsäure, $C_6H_3COH \cdot NO_2 \cdot CO_2H$, deren Aether mit essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid eine Aethersäure gibt, welche durch verdünnte Natronlauge in p-Zimmtcarbonsäure:



1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 947.

übergeführt wird. Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man daraus die Nitrozimmtcarbonsäure, dann durch Erhitzen mit Brom die Dibromnitrozimmtcarbonsäure, welche mit verdünnter Natronlauge die entsprechende Propiolsäure,



liefert. Zur Gewinnung der Indigodicarbonsäure wird Nitroterephthalaldehydsäure mit Aceton und Natronlauge condensirt und die stark verdünnte Flüssigkeit zur Vollendung der Reaction noch 1 bis 2 Stunden auf 50° erwärmt. Die Lösung hat indessen eine schöne dunkelgrüne Färbung angenommen und verdünnte Schwefelsäure fällt daraus die Indigodicarbonsäure in der Form eines tiefblauen Niederschlages, welcher nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen einen kräftigen Kupferglanz zeigt. — Nach einem anderen Verfahren wird die stark verdünnte Lösung von Nitrophenylpropiolcarbonsäure in kohlensaurem Natrium erhitzt unter Zusatz von Traubenzucker und Natronlauge bis zu bleibender Alkalität. Aus der Flüssigkeit, welche allmählich eine schöne grüne Farbe annimmt, wird das Produkt, wie angegeben, abgeschieden. Zur Reinigung, speciell zur Trennung vom unzersetzten Condensationsprodukt, wenn der Indigo auf dem Wege der Acetoncondensation hergestellt wurde, wird die Lösung in Ammoniak mit Chlorbaryum gefällt, das ausgewaschene Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt und hierauf mit Ammoniak der Indigo wieder in Lösung gebracht, aus welcher er nach dem Filtriren und Fällen mit Schwefelsäure rein erhalten wird. Diese Indigodicarbonsäure ist unlöslich in Chloroform, Aether, Alkohol, löst sich mit tiefblauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder heraus. In Alkalien löst sie sich mit blaugrüner Farbe und diese Lösung zeigt sehr scharf das Spektrum des gewöhnlichen Indigo mit einer Verschiebung des charakteristischen breiten Absorptionsstreifens gegen Roth hin.

Fig. 181.

Zur Werthbestimmung des Indigo reducirt H. M. Rau¹⁾ die Probe durch eine mit Aetznatron versetzte Traubenzuckerlösung²⁾ in einer Flasche (Fig. 181) mit doppelt durchbohrtem Kork. Heberrohr *o* endigt in einem kleinen, mit Glaswolle gefüllten Trichter. Nach beendeter Reduction drückt man mittels eines durch Rohr *B* eingeführten Kohlensäurestromes die Lösung durch Rohr *o* in ein Becherglas, um in diesem durch eingeblasene Luft das Indigotin vollständig als krystallischen Nieder-

1) Amer. Chem. Soc. 7 S. *16.

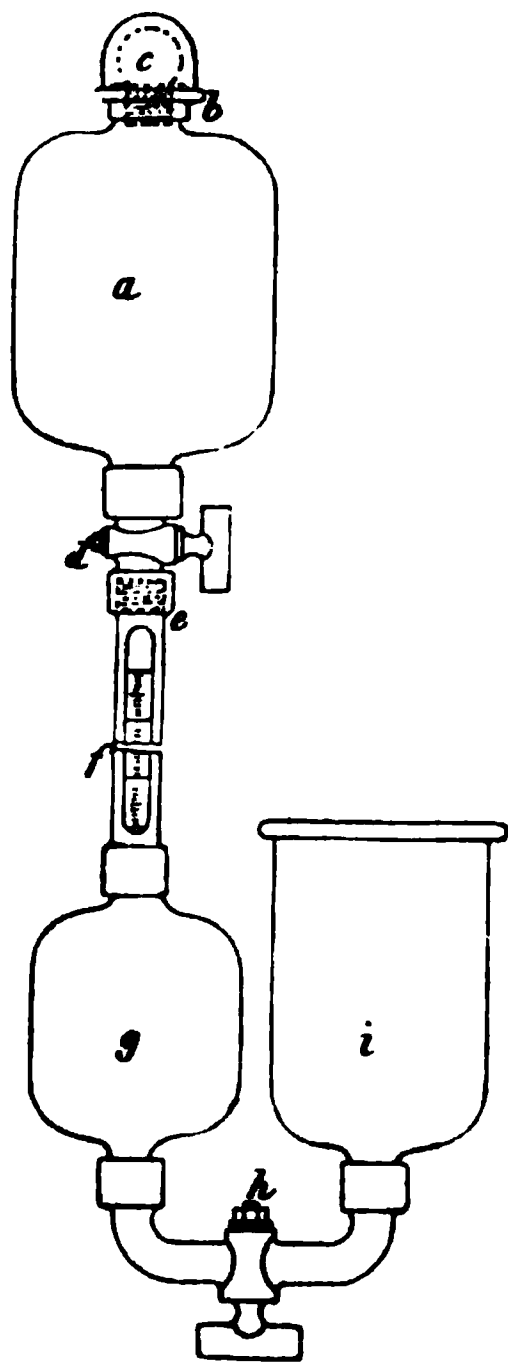
2) Vgl. Fritzsche: Annal. der Chemie u. Pharm. 44 S. 290.

schlag zu fällen, welcher ausgewaschen, getrocknet und gewogen wird (vgl. J. 1884. 569).

C. Rawson¹⁾ bringt zu gleichem Zwecke 1 Grm. des fein gepulverten Indigos in eine Flasche, aus welcher die Luft durch Wasserstoff oder Leuchtgas verdrängt ist, gibt 0,5 Liter Kalkwasser hinzu, erhitzt auf 80° und lässt etwa 0,2 Liter einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natron zufließen. Nach beendeter Reduction lässt man 0,5 Liter der klaren Lösung ab, fällt in dieser durch einen Luftstrom Indigotin und Indirubin, wäscht mit verdünnter Salzsäure aus und wiegt. Indirubin wird nun mit Alkohol ausgezogen, dieser verdunstet und der Rückstand gewogen; Indigotin ergibt sich als unlöslicher Rest. — Zur Titration wird 1 Grm. Indigo mit 20 Grm. Schwefelsäure gelöst, mit Wasser zu 1 Liter aufgefüllt. Von dem Filtrate werden 50 Kubikcentim. mit 50 Kubikcentim. Wasser und 32 Grm. Kochsalz gemischt, das dadurch gefällte indigsulfosaure Natrium wird auf einem Filter gesammelt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, in heissem Wasser gelöst und mit Permanganatlösung titirt bis zum Eintritt der gelben Färbung. Wegen der theilweisen Löslichkeit des indigsulfosauren Natriums in Kochsalzlösung ist noch eine Correction anzubringen. — Beide Verfahren sollen übereinstimmende Resultate ergeben.

Fig. 182.

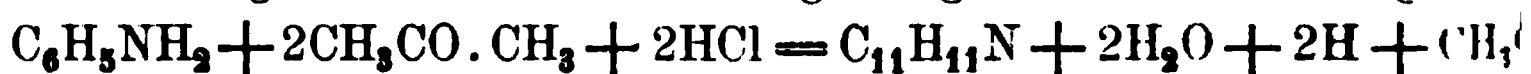
E. B. Young und J. Rudolf in Chemnitz (D. R. P. Nr. 30 485) wollen zur Werthbestimmung des Indigos und ähnlicher Stoffe die reducirte Flüssigkeit durch atmosphärische Luft oxydiren und die Volumenabnahme derselben als Werthmesser verwenden. Der dazu verwendete Apparat besteht aus einem Glasgefässe *a* (Fig. 182), dessen oberer Theil mit einem Metallschraubchen *b* und darüber eingeschliffenen Hute *c* geschlossen und dessen unterer Theil mit einem Hahne *d* versehen ist. Das ganze Gefäss ist durch eine Schraube *e* mit einer langen, von einem durchbrochenen Metallrohr geschützten, genau getheilten Glasröhre *f* verbunden. An das Metallrohr schliesst sich ein cylindrisches Gefäss *g* an, welches wieder mit einem Rohre mit Hahn *h* versehen und mit einem offenen Gefässe *i* in Verbindung steht. — Eine gewisse Menge fein geriebenen aufgelösten, und reducirten Indigos wird in das obere Gefäss *a* schnell eingeschüttet, worauf dasselbe sofort dicht



1) Chemic. News 51 S. 255.

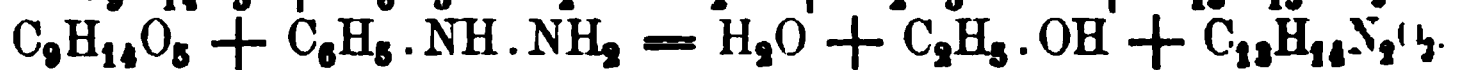
verschlossen und eine Zeit lang gut geschüttelt wird, damit der Indigo welcher im Gefässe vorhandenen Luft oxydirt wird. Nach einer gewissen Zeit schraubt man den oberen Theil von *f* bei *e* an, öffnet den oberen Hahn während der untere Hahn *h* geschlossen bleibt. Die Lösung tröpft ganz langsam durch das ganze Rohr *f* in das untere Gefäss *g* und wird auf diesem langen Wege so innig mit der Luft in Berührung gebracht, dass der Indigo ganz oxydirt ist. Wenn sich die gesamte Flüssigkeit in dem unteren Gefässe befindet, öffnet man den unteren Hahn *h*, nachdem das kleine Gefäss *i* mit Wasser gefüllt ist. Da durch die Oxydation der Luft Sauerstoff entnommen ist, entsteht eine Luftverdünnung im Apparate, so dass die Flüssigkeit in das enge Rohr *f* von dem atmosphärischen Luftdrucke hinaufgetrieben wird. Das Rohr ist entsprechend getheilt, damit bei einer gewissen Menge Indigolösung der Indigotingehalt der Indigos in Procent sofort abgelesen werden kann.

3. Chinolinfarbstoffe. Zur Darstellung von Chinolinabkömmlingen aus den Salzen von aromatischen Amidoverbindungen und Aceton oder dessen Condensationsprodukten werden nach Angabe der Farbwerke, vorm. Meister Lucius u. Brüning in Höchst a. M. (D. R. P. Nr. 32 961) 3 Mol. Anilin mit 6 Mol. Aceton und 1 Mol. Nitrobenzol in einer Retorte gemischt. Das Gemenge wird mit Salzsäure gesättigt und unter andauerndem Einleiten von Salzsäure die Retorte erhitzt. Unter fortwährendem Entweichen von Chlormethyl tritt die Reaction ein, welche nach mehrstündigem Erhitzen beendet ist. Der Retorteninhalt wird mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und nun im Dampfströme das überschüssige Nitrobenzol, unangegriffenes Aceton und gebildetes Mesityloxyd entfernt, dann alkalisirt und das anfallende ölige Basengemisch rectificirt. Neben unangegriffenem Anilin erhält man eine Base vom Siedepunkt 257 bis 258 (uncorrigirt) vom chinolinartigem Geruch. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:

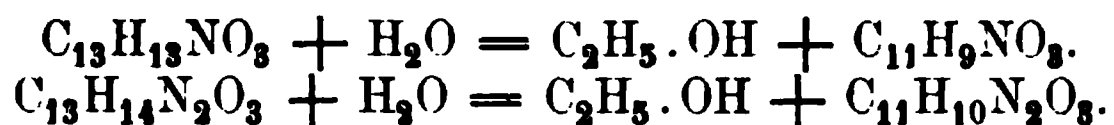


Die Bildung der Base erfolgt auch, wenn unter sonst gleichen Umständen das Nitrobenzol weggelassen oder an Stelle der Salzsäure andere Säuren und Condensationsmittel oder anstatt Aceton dessen Condensationsprodukte, Mesityloxyd u. dgl. angewendet werden. Aus anderen aromatischen Amidoverbindungen entstehen entsprechende Chinolinverbindungen. Dieselben sollen zur Farbstoffbildung Verwendung finden (vgl. J. 1884. 574).

Nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 32 277) geben Acetondicarbonsäureester mit Aminen und Hydrozinen die Aether der Carbonsäuren von Oxychinaldinen und Oxychinizinen nach folgenden Gleichungen:



Durch Verseifung dieser Aether mit Alkalien oder Säuren entstehen die freien Carbonsäuren:



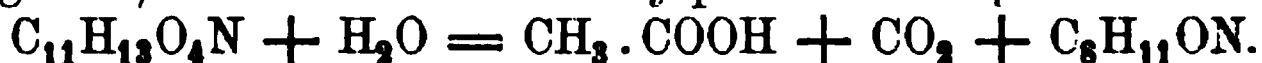
Aus diesen Säuren lässt sich durch Hitze Kohlensäure abspalten und man erhält die Oxychinaldine bezieh. Oxychinizine, welche nach L. Knorr (vgl. J. 1884. 577 u. 579) durch Einwirkung von Acetonmonocarbonsäureester (Acetessigäther) auf Amine bezieh. Hydrazine entstehen. — Zur Herstellung des Methyloxychinizincarbonsäureäthylesters werden z. B. gleiche Moleküle Acetondicarbonsäureäthylester und Phenylhydrazin im Wasserbade erhitzt. Es tritt Wasser und Alkohol aus und beim Erkalten erstarrt die Masse zu weissen Krystallen der Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Dieselbe schmilzt bei 85° , löst sich in kohlensauren Alkalien und in concentrirten Säuren. Beim Verseifen dieses Esters durch Kochen mit Alkalien oder mit Säuren entsteht eine Carbonsäure von der Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ unter Austritt von Aethylalkohol; dieselbe bildet farblose, bei 134° schmelzende Krystalle. Beim Erhitzen entweicht Kohlensäure und es entsteht Methyloxychinizin. Alle genannten Verbindungen färben sich mit Eisenchlorid braun. — Beim Erhitzen des Methyloxychinizincarbonsäureäthylesters mit Jodmethyl und Methylalkohol entsteht der Dimethyloxychinizincarbonsäureäthylester, eine in farblosen Blättchen krystallisirende, bei 247° schmelzende Verbindung, welche in kaltem Wasser leicht löslich ist. Die Verseifung zu Dimethyloxychinizincarbonsäure und zu Dimethyloxychinizin (Antipyrin) geschieht in ähnlicher Weise wie bei dem Methyloxychinizincarbonsäureäthyläther. — In gleicher Weise wie Phenylhydrazin gibt Anilin mit Acetondicarbonsäureäthern beim Erhitzen gleicher Moleküle zunächst unter Wasseraustritt ein Condensationsprodukt, welches durch weitere Behandlung mit einem Condensationsmittel, z. B. concentrirter Schwefelsäure, in ein Chinaldinabkömmling umgewandelt werden kann. — Durch oxydirende Mittel, wie Eisenchlorid, oder durch überschüssig angewendetes Hydrazin entstehen aus obigen Chinizincarbonsäureäthern Dichinizincarbonsäureäther, in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliche, krystallisirte Verbindungen. — Entsprechend dem Phenylhydrazin reagiren unter Wasser- und Alkoholaustritt die von Toluidin, Xylidin, Cumidin, Naphtylamin und ihren alkylirten oder halogenisirten Substitutionsprodukten (Chlor-, Brom-, Jod-, Methyl-, Aethylabkömmlingen) erhaltenen Hydrazine. Wie Anilin reagiren auch die genannten Amidoverbindungen ebenfalls auf Acetondicarbonsäureester und seine alkylirten oder halogenisirten Substitutionsprodukte. Die Einwirkungsprodukte sind substituirte Methyloxychinizine bezieh. Oxychinaldine; sie gleichen den oben beschriebenen Oxychinizinen bezieh. Chinaldinen im allgemeinen Verhalten, indem sie sowohl basische, als saure Eigenschaften zeigen und sich leicht methylieren lassen. An Stelle der Acetondicarbonsäureester können auch die freien Säuren bedingungsweise Verwendung finden.

Zur Darstellung von am Stickstoff alkylirten Pseudostyrylen verwenden die Farbwerke in Höchst (D. R. P. Nr. 32 280)

die Ammoniumverbindungen von Metacarbonsäureäthern der Pyridin bezieh. Chinolinbasen. Nach Versuchen von A. Hantzsch¹⁾ gilt nämlich das Methylammoniumsalz des Collidindicarbonsäureäthers mit Alkalien ein Dehydrid:



Das Dehydrid zerfällt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Essigsäure, Kohlensäure und Methylpseudolutidostyryl:



Zur technischen Darstellung derartiger Pseudostyryle eignen sich wegen leichter Additionsfähigkeit an die Halogenverbindungen der Alkoholradicale (Methyl, Aethyl u. s. w.) ausschliesslich die Monocarbonsäureäther der Pyridin- und Chinolinbasen, sobald sie nur die $CO.OC_2H_5$ Gruppe in der Metastellung zum Stickstoffe enthalten. — Z. B. addirt sich 1 Mol. Jodmethyl zu 1 Mol. Phenyllutidinmonocarbonsäureäther sehr leicht zum Jodid einer Ammoniumbase:



Durch Behandlung dieses Ammoniumsalzes mit Alkali entsteht ein Dehydrid mit der Zusammensetzung $C_{15}H_{15}O_2N$. Letzteres zerfällt beim Erwärmen mit concentrirten Mineralsäuren in Essigsäure und das methylyrte Pseudostyryl des Phenylpicolins nach der Gleichung: $C_{15}H_{15}O_2N + H_2O = CH_3COOH + C_{13}H_{13}ON$. Um Phenyllutidinmonocarbonsäureäther aus Phenyllutidindicarbonsäureäther herzustellen kocht man denselben mit 1 Mol. KOH in alkoholischer Lösung mehrere Stunden, destillirt den Alkohol ab, versetzt mit Wasser, um den unveränderten Dicarbonsäureäther zu fällen, und schlägt aus dem Filtrate durch Zusatz von 1 Mol. Salzsäure den sauren Aether $C_5(CH_3)_2COOC_2H_5.N.C_6H_5.COOH$ nieder, welcher bei der Destillation in CO_2 und den Monocarbonsäureäther $C_5(CH_3)_2COOC_2H_5.N.C_6H_5.H$ zerfällt. Derselbe bildet ein dickes Oel vom Siedepunkte 315 bis 320°, bildet Salze und vereinigt sich schon bei 100° mit Jodmethyl vollständig, während sich der Dicarbonsäureäther überhaupt nicht mit Halogenalkylen verbindet. An Stelle des Collidindicarbonsäureäthers oder des Phenyllutidinmonocarbonsäureäthers lassen sich alle übrigen Metacarbonsäureäther von Pyridin- und Chinolinbasen zur Darstellung entsprechender Pseudostyryle benutzen: z. B. der durch Condensation von *o*-Amidobenzaldehyd mit Acetessigäther dargestellte Lepidinmetacarbonsäureäther.

Nach fernerem Angaben der Farbwerke (D. R. P. Nr. 32281) entstehen alkylyrte Pseudochinoxyle, d. h. Chinolinabkömmlinge, welche am Stickstoffe methylyrt bezieh. äthylirt sind und in Parastellung zu diesem die CO-Gruppe besitzen, durch Einwirkung von Acetessigäther und dessen Substitutionsprodukten auf secundäre aromatische Ammonbasen nach folgender Gleichung:



Methylanilin und Acetessigäther werden z. B. im Verhältnisse

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1019.

gleicher Moleküle auf 150°, am besten bei Luftabschluss, erhitzt. Die Condensationsmasse wird mit concentrirter Schwefelsäure oder mit anderen condensirenden Mitteln (concentrirter Salzsäure, Phosphorsäure u. dgl.) einige Zeit kalt digerirt, dann mit Wasser verdünnt, mit Alkali übersättigt und unangegriffenes Methylanilin mit Wasserdampf abgetrieben. Aus der Mutterlauge krystallisirt dann der Körper $C_{11}H_{11}NO$ in schönen Nadeln vom Schmelzpunkte 132°. — An Stelle des Methylanilins kann auch ein anderes Alkylanilin (Aethyl-, Propyl- u. dgl.) oder auch ein alkylirtes (methyirtes, äthylirtes u. s. w.) Toluidin, Xylidin oder Naphtylamin angewendet werden, ebenso an Stelle von Acetessigäther dessen Homologe und Substitutionsprodukte.

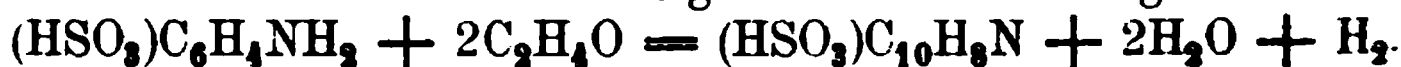
C. Gentil¹⁾ hat β -Naphtylaminsulfosäure mit Glycerin, Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure im Rundkolben am Rückflusskühler erhitzt, wobei sofort eine stürmische Reaction eintrat. Nach 12 Stunden langem Kochen wurde das überschüssige Nitrobenzol im Dampfstrom abgetrieben, der Rückstand in heisses Wasser gegeben und mit Baryumhydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt. Von dem abgeschiedenen Baryumsulfate wurde abfiltrirt, concentrirt, das Baryumsalz mit Schwefelsäure zerlegt und wieder filtrirt. Aus dem eingeeengten Filtrate schieden sich Krystallkrusten ab, welche in heissem Wasser gelöst und durch Behandlung mit Thierkohle rein weiss erhalten wurden. Die entstandene β -Naphtochinolinsulfosäure, $C_{10}H_5(SO_3H) \cdot C_3NH_3$, krystallisirt in feinen weissen Nadeln. Durch Schmelzen mit Kali bildet sich gelbes β -Oxynaphtochinolin: $C_{10}H_5 \cdot OH \cdot C_3NH_3$.

Nach W. La Coste in Aachen (D. R. P. Nr. 29 920) erhitzt man zur Herstellung von Chinolindisulfosäuren das Gemenge der bei der Behandlung von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin gebildeten beiden isomeren Chinolinmonosulfosäuren mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure auf 200 bis 240°. Man giesst die erhaltene Masse in Wasser, entfernt die freie Schwefelsäure durch Bleicarbonat, Calcium- oder Baryumcarbonat, neutralisirt die Lösung der Disulfosäuren mit Kaliumcarbonat und trennt durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Abwaschen mit Wasser das leicht lösliche α -chinolindisulfosaure Kalium: $NC_9H_5(SO_2OK)_2 \cdot 3,5H_2O$ von dem schwer löslichen β -Salze: $NC_9H_5(SO_2OK)_2 \cdot 1,5H_2O$. — Zur Darstellung dieser Kaliumsalze bezieh. der entsprechenden Natriumsalze kann man die Schwefelsäure haltige Lösung der Disulfosäuren auch mit Calciumcarbonat vollständig neutralisiren; man trennt die Lösung der Calciumsalze von dem ausgeschiedenen Gyps und erhitzt dieselbe unter Zusatz eines löslichen Baryumsalzes, z. B. Baryumacetat oder Chlorbaryum, wobei sich der grösste Theil des in siedendem Wasser schwer löslichen Baryumsalzes der β -Säure abscheidet. Durch Kochen mit Kalium- oder Natriumcarbonat in geringem Ueberschusse werden die Baryum- bezieh. Calciumsalze der Chinolindisulfosäuren in die Kalium- oder Natriumsalze übergeführt.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 201.

Werden die letztgenannten Salze der Chinolindisulfosäuren mit etwa 3 Th. Kali- oder Natronhydrat bei 180 bis 200° einige Stunden geschmolzen, so wird zunächst nur ein Sulfosäurerest durch Hydroxyl ersetzt und es entstehen die hellgelb gefärbten, in verdünntem Alkohol löslichen Salze der entsprechenden Oxy chinolinsulfosäuren, $\text{NC}_9\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{OH}$, welche aus der mit Salzsäure oder Schwefelsäure neutralisirten Lösung der Schmelze auskrystallisiren. Nimmt man beim Schmelzen mit Kali oder Natron eine grössere Menge Alkali, etwa 5 Theile auf 1 Theil des betreffenden Salzes der Chinolindisulfosäure, und erhitzt auf 290 bis 310°, dann entstehen Dioxychinoline: $\text{NC}_9\text{H}_5(\text{OH})_2$. — Um beispielsweise das als Hauptprodukt sich bildende α -Dioxychinolin zu trennen, löst man die Schmelze in Wasser, neutralisirt genau mit Salzsäure oder Schwefelsäure und entzieht der Lösung das α -Dioxychinolin durch Behandeln mit Aether. Dasselbe bildet mit Salzsäure, Oxalsäure oder Weinsäure gelb gefärbte Salze. Bringt man bei niedriger Temperatur die neutrale oder schwach saure Lösung der Schmelze zur Trockene, so kann man dem Rückstande das Dioxychinolin oder dessen Salze auch durch Ausziehen mit Alkohol, Holzgeist, Amylalkohol u. dgl. entziehen.

Nach Angabe der Chemischen Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering in Berlin (D. R. P. Nr. 29 819) wird zur Herstellung von Chinaldinmonosulfosäuren Chinaldin in etwa 10 Theilen rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin eingetragen und das Gemisch auf 100 bis 150° erwärmt. Es bilden sich drei isomere Chinaldinmonosulfosäuren, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}(\text{SO}_3\text{H})$, die Ortho-, β - und Parasulfosäure, von denen die eine oder die andere je nach der angewendeten Temperatur vorherrschend entsteht. Die Ortho- und Parasulfosäuren werden vorzugsweise bei niedriger Temperatur gebildet, die β -Sulfosäure insbesondere bei höherer Temperatur das Hauptprodukt. Aus dem Gemische dieser Säuren werden dieselben durch Wasser getrennt, in welchem die β -Säure schwer, die Orthosäure leichter und die Parasäure am leichtesten löslich ist. Die Orthosulfosäure liefert beim Schmelzen mit Alkali das bei 74° schmelzende Orthooxychinaldin, $\text{OHC}_{10}\text{H}_7\text{N}$, die Parasulfosäure das bei 213° schmelzende Paraoxychinaldin, die schwer lösliche β -Sulfosäure ergibt dagegen ein bei 230° schmelzendes Oxychinaldin. Nach demselben Verfahren werden auch die aus Toluidin, Xylidin und Cumidin dargestellten Methylchinaldine in Sulfosäuren übergeführt. — Ein zweites Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Chinaldins und der Methylchinaldine besteht darin, dass entsprechend der Darstellung des Chinaldins aus Anilin die Sulfosäuren des Anilins bezieh. des Ortho- und Paratoluidins mit Aldehyd und Salzsäure erhitzt werden. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:



150 Th. Sulfanilsäure, 120 Th. Paraldehyd und 150 Th. rohe Salzsäure werden z. B. erhitzt, das Produkt wird durch Eindampfen zur Trockene von der Salzsäure befreit und die Chinaldinsulfosäure durch heisses Wasser, in welchem sie leicht löslich ist, aufgenommen. Durch

Ueberführung in das Kalksalz und des letzteren in das Natronsalz wird sie gereinigt. Beim Schmelzen mit Aetzalkali liefert sie Paraoxy-chinaldin: $\text{OHC}_{10}\text{H}_8\text{N}$ (Schmelzpunkt 213°). Statt der Salzsäure können bei dieser Methode auch andere Wasser entziehende Mittel, statt des Paraldehyds gewöhnlicher Aldehyd, Acetal, Aldol, Milchsäure verwendet werden.

Wenn man nach einem ferneren Vorschlage desselben (D. R. P. Nr. 30 358) Pyridin, Chinolin, Naphtochinolin, Anthrachinolin und ihre Homologen in salzsaurer Lösung mit Chlorjodchlorwasserstoff behandelt, so bilden sich krystallisirbare Verbindungen, aus Chinolin z. B. gelbe Krystalle von $\text{C}_9\text{H}_7\text{NJCl}$. Zu diesem Zwecke leitet man in ein Gemisch von 5 Kilogr. Jod und 20 Liter Wasser so lange Chlor, bis das Jod gelöst ist. Die so erhaltene Lösung von Chlorjodchlorwasserstoff wird mit einer salzsauren Lösung von 5,2 Kilogr. Chinolin zusammengebracht. Der entstandene pomeranzengelbe Niederschlag wird sofort filtrirt und mit Wasser gewaschen, bis er hell schwefelgelb geworden ist, und nach dem Abpressen der weiteren Reinigung unterworfen. Oder es werden 5 Kilogr. Jodkalium in 5 Liter Wasser gelöst und 25 Kilogr. Salzsäure zugesetzt. Dieser Lösung werden nach und nach 4,8 Kilogr. Natriumnitrit hinzugefügt, bis eine klargelbe Lösung erzielt ist. Der beim Zusammenbringen dieser Lösung mit einer salzsauren Lösung von 3,85 Kilogr. Chinolin entstehende Niederschlag wird, wie oben angegeben, weiter behandelt. Entsprechende Verbindungen erhält man, wenn man statt Chinolin 5,5 Kilogr. Chinolinchlormethylat, 5,6 Kilogr. Tetrahydrochinolinchlormethylat oder 6 Kilogr. Oxychinolinchlormethylat verwendet. — Durch Einwirkung gleicher Moleküle der angeführten chlorojodirten Basen auf aromatische Amine erhält man rothe, violette und blaue Farbstoffe: 15 Kilogr. Chlorjodchinolin werden z. B. mit 13 Kilogr. Dimethylanilin so lange auf 110° erhitzt, bis die Masse anfängt fest zu werden, worauf die Schmelze in mit zwei Maasstheilen Wasser verdünntem Alkohol gelöst und filtrirt wird. Aus der erhaltenen Lösung fällt der blauviolette Farbstoff krystallinisch aus. Der blauviolette Farbstoff ist in Wasser ziemlich schwer löslich und färbt Seide und Wolle unmittelbar an, wenn die alkoholische Lösung desselben in das heisse Farbbad gebracht wird. — Setzt man beim Schmelzen aromatische Chloride, z. B. Benzylchlorid, zu, so bilden sich grünstichige blaue Farbstoffe: 15 Kilogr. Chinolinchlorjod werden z. B. mit 13 Kilogr. Dimethylanilin und 6,2 Kilogr. Benzylchlorid so lange auf 110° im Oelbade erhitzt, bis die Masse anfängt fest zu werden. Die Schmelze wird mit sehr verdünntem Alkohol ausgekocht und filtrirt, worauf der Farbstoff herauskrystallisirt. Derselbe ist schwer in Wasser löslich, leicht in Alkohol und färbt Seide und Wolle unmittelbar grünlich-blau an.

Wenn man nach H. Reinherz in Berlin (D. R. P. Nr. 31 091) 1 Th. Pyrenchinon durch 2- bis 3stündiges Erhitzen mit etwa 4 bis 5 Th. concentrirter Schwefelsäure auf 180 bis 210° in die Bisulfosäure über-

führt und diese nach etwaiger Reinigung mittels des Kalk- oder Bleisalzes mit Kali- oder Natronlauge erhitzt, oder mit festem Aetzkali oder Aetznatron schmilzt, so erhält man das Kalium- bezieh. Natriumsalz des Bioxyppyrenchinons, dessen roth gefärbte wässrige Lösung mit Metallchloriden und essigsaurem Blei gefärbte Niederschläge giebt. Durch Salzsäure wird die Bioxyverbindung als röthlich braun gefärbtes Pulver gefällt und kann zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert werden. Die wässrigen Lösungen der Alkalisalze der Bisulfosäure, welche fast farblose, in Wasser ziemlich schwierig lösliche Krystalle darstellt, sind ebenfalls roth gefärbt und können zum Färben benutzt werden. — Man erhält ferner Bioxyppyrenchinon, wenn man 1 Mol. Pyrenchinon mit 2 Mol. Brom. in geschlossenen Gefässen etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 90 bis 115° erwärmt und das hellrothe Bibrompyrenchinon mit Alkalien erhitzt.

Nach O. de Coninck¹⁾ gibt Aethylchinaldinjodid mit alkoholischer Kali erhitzt einen rothen, krystallisirbaren Farbstoff.

Neuere Versuche von O. Fischer²⁾ bestätigen, dass Flavannilin zu den Chinolinfarbstoffen gehört (vgl. J. 1883. 547).

4. Azofarbstoffe. Die Farbenfabriken, vorm. F. Bayer Comp. in Elberfeld (D. R. P. Nr. 30 080) wollen die Azonaphtolfarbstoffe nutzbar machen, welche entstehen, wenn Diazoazobenzol oder Benzidin und deren Homologen, α - und β -Diazonaphtalin oder Diazoazobenzolmonosulfosäure mit α - und β -Naphtol verbunden werden und im Wasser sehr schwer, in kochendem sogar unlöslich sind. Wenn diese Farbstoffe in fein zertheiltem Zustande auf bekannte Weise mit sauren schwefligsauren Salzen in wässriger oder spirituöser Lösung oder der Wärme behandelt werden, so lösen sie sich unter Bildung einer Doppelverbindung auf. Diese Doppelverbindungen sind meist gelblich gefärbte wasserlösliche Körper, welche beim Erhitzen, namentlich mit Alkalien, in ihre Bestandtheile zerfallen und demnach zum Drucken und Färben geeignet sind. — Salzsaures Amidoazotoluol wird z. B. diazotirt und in molekularen Mengen mit der von Schäffer beschriebenen Monosulfosäure des β -Naphtols vereinigt. Der sich bildende Farbstoff wird ausgesalzen und die in der Filterpresse bleibende feuchte Paste mit dreifachen Gewichte Alkohol von 90 Proc. und dem gleichen Gewicht 25procentiger Natriumbisulfitlösung unter Zusatz von etwas Essigsäure auf dem Wasserbade so lange digerirt, bis der Farbstoff in Lösung eingegangen ist. Alsdann wird mit dem doppelten Volumen Wasser verflüchtigt, filtrirt und ausgesalzen. Der sich abscheidende Niederschlag eignet sich unmittelbar zum Färben und Drucken mittels des angegebenen Verfahrens (vgl. S. 547).

Nach einer fernerer Angabe derselben Farbenfabriken in Elberfeld (D. R. P. Nr. 32 958) werden zur Herstellung gelber Azofarbstoffe

1) Rev. trav. chim. 4 S. 58.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2925.

farbstoffe aus Benzidin und dessen Homologen 10 Kilogramm. schwefelsaures oder salzsaures Benzidin in 150 Liter Wasser fein vertheilt, 20 Kilogramm. Salzsäure von 21° B. zugesetzt und mit 2,5 Kilogramm. salpetrigsaurem Natron diazotirt. Die entstandene Tetrazodiphenyllösung wird dann in eine Lösung von 11 Kilogramm. amidobenzolsulfosaures Natronsalz, dessen Sulfosäure durch Versetzen mit 9 Kilogramm. Salzsäure von 21° B. frei gemacht ist, einlaufen gelassen und 40 Kilogramm. essigsaures Natron oder anderes essigsaures Salz zugesetzt. Nach häufigem Umrühren und etwa 12stündigem Stehen scheidet sich ein in Wasser unlöslicher ziegelrother Niederschlag ab, welcher, abgepresst und neutral gewaschen, Baumwolle in kochendem Soda haltigem Seifenbade echt schwefelgelb färbt. An Stelle von Tetrazodiphenyl kann Tetrazoditolyl oder Tetrazodixylyl, an Stelle von Amidobenzolsulfosäure kann Amidotoluol- oder Amidoxylolsulfosäure verwendet werden. — Ein ähnliches, noch grünlicheres Gelb entsteht, wenn man Diazobenzol-, Diazotoluol- oder Diazoxylolmonosulfosäure auf die Salze des Benzidins, des Diamiditolyls, des Diamidodixylyls einwirken lässt. Es werden z. B. 10 Kilogramm. Amidobenzolsulfosäure in 100 Liter Wasser fein vertheilt, 10 Kilogramm. Salzsäure von 21° B. zugesetzt und mit 4 Kilogramm. salpetrigsaurem Salz diazotirt. Die entstandene Diazoverbindung wird in eine Lösung von 7,5 Kilogramm. schwefelsaurem oder salzsaurem Benzidin unter Eiskühlung einlaufen gelassen und 18 Kilogramm. essigsaures Natron zugesetzt. Es scheidet sich alsbald ein grünlich gelber Niederschlag ab, welcher, sofort filtrirt und neutral gewaschen, Baumwolle im Alkali haltigen, kochenden Seifenbade schön grüngelb färbt.

Zur Herstellung gelber Azofarbstoffe werden nach Angabe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 31 658) 10 Kilogramm. schwefelsaures Benzidin in 150 Liter Wasser fein vertheilt, 20 Kilogramm. Salzsäure von 21° B. zugesetzt und mit 2,5 Kilogramm. salpetrigsaurem Natron azotirt. Die entstandene Tetrazodiphenyllösung wird in eine Lösung von 5 bis 10 Kilogramm. reiner Salicylsäure oder einer der beiden anderen Oxybenzoësäuren in 40 Kilogramm. Natronhydrat und 250 Liter Wasser unter heftigem Rühren langsam einlaufen gelassen. Es fällt ein in Wasser fast vollständig unlöslicher Niederschlag aus, welcher abgepresst und neutral gewaschen wird. Die in der Presse zurückbleibende Paste eignet sich direkt zum Färben und Drucken; sie färbt ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade echt schwefelgelb. — An Stelle von Tetrazodiphenyl kann das Tetrazoditolyl oder Tetrazodixylyl verwendet werden, ohne dass im Uebrigen eine Aenderung im Verfahren eintritt. Die diesen Tetrazoverbindungen zu Grunde liegenden Diphenylbasen werden bekanntlich ganz entsprechend dem Verfahren zur Herstellung des Benzidins aus Nitrotoluol bezieh. Nitroxylol erhalten.

Dahl u. Comp. in Barmen (D. R. P. Nr. 30 640) haben gefunden, dass sich die aus den einheitlichen β -Naphtylaminmonosulfosäuren und den α -Naphtolmonosulfosäuren, welche der Naphtionsäure und der Sulfo-naphtalidamsäure entsprechen, entstehenden Azofarbstoffe auch aus

den Farbstoffgemengen gewinnen lassen, welche durch Einwirkung der Diazoverbindungen der bei der Sulfurirung des β -Naphthylamins erhaltenen, in Wasser schwer löslichen Säuregemenge auf die beiden oben genannten α -Naphtholmonosulfosäuren entstehen. — Lässt man die durch Einwirkung des diazotirten Gemenges der schwer löslichen β -Naphthylaminmonosulfosäuren auf die α -Naphtholmonosulfosäuren aus Naphtionsäure oder aus Sulfonaphtalidamsäure erhaltene Farbstofflösung unter öfterem Umrühren etwa 12 Stunden lang stehen, so scheiden sich die Farbstoffe aus den Säuren I und II grösstentheils ab; man kann auch zur Beschleunigung des Ausfallens ein wenig Salz zusetzen. Hieran wird abfiltrirt, zum Filtrate viel Salz gesetzt und dadurch der in Lösung gebliebene Farbstoff der Säure III ausgefällt. — Eine kalte Lösung von etwa 40 Kilogramm des Farbstoffgemenges in 1400 Liter Wasser wird z. B. entweder etwa 12 Stunden lang unter öfterem Umrühren stehen gelassen oder mit einer gesättigten wässerigen Lösung von 10 Kilogramm Kochsalz versetzt, gehörig umgerührt und schon nach 2 bis 3 Stunden durch eine Filterpresse gedrückt. Der Farbstoff aus dem Gemenge der Säuren I und II bleibt in der Filterpresse und wird in üblicher Weise weiter verarbeitet. — Zur Verarbeitung nach diesem Trennungsverfahren eignen sich besonders Farbstoffgemenge, welche nur ganz geringe Mengen der Farbstoffe aus der Brönner'schen β -Naphthylaminmonosulfosäure (Säure II des Patentes Nr. 29 084 (vgl. J. 1884. 595) enthalten. Man erhält dann die Farbstoffe der daselbst mit β -Naphthylaminmonosulfosäure I bezeichneten Säure nahezu rein. Im Filtrat befinden sich neben dem Farbstoff der β -Naphthylaminmonosulfosäure III mit der α -Naphtholmonosulfosäure aus Naphtionsäure oder Sulfonaphtalidamsäure noch braunroth färbende Substanzen, welche auf Zusatz einer genügenden Menge Salz mit den genannten Farbstoffen ausfallen und diese verunreinigen. — Um die Abscheidung dieser Verunreinigungen zu vermeiden, setzt man zu der vom Farbstoff der β -Naphthylaminmonosulfosäure I abfiltrirten Farbstofflösung nur so lange Salz, bis in einer herausgenommenen Probe auf weiteres Zusatz erst nach einiger Zeit ein Niederschlag entsteht, welcher schmutzig braunroth färbt. Der abgeschiedene reine Farbstoff wird abfiltrirt und in üblicher Weise weiter verarbeitet.

L. Vignon u. Comp. in Lyon (D. R. P. Nr. 32 291) lässt zur Herstellung orangerother und violetter Azofarbstoffe die Diazoverbindungen der Amine auf α -Naphtholdisulfosäure einwirken. Die erhaltenen Farbstoffe werden aus sauren Bädern langsam auf die thierische Faser niedergeschlagen. Mit Diazobenzol erhält man Orange, mit Diazobenzolsulfosäure Röthlichorange, mit deren höheren Homologen immer rothstichigeres Orange, mit Diazonaphtalin Rothviolett, mit diazotirter Naphtionsäure Violett, mit Diazoazobenzol Rothviolett, mit Monosulfodiazoazobenzol Violett, mit Disulfodiazoazobenzol Violett, mit deren Homologen Violett. — Mit den Diazoabkömmlingen des Xylidins, Amidazobenzols und ihren Sulfoverbindungen entstehen Farbstoffe von dunklerem Roth als die Farbstoffe, welche aus der Einwirkung dieser Ver-

bindungen auf die von der Naphtionsäure abstammende α -Naphtolmonosulfosäure entstehen. Auf Seide und Wolle sollen dieselben einen guten Ersatz für Orseille geben. — Zur Darstellung der α -Naphtoldisulfosäure werden 30 Kilogr. α -Naphtol mit 90 Kilogr. Schwefelsäuremonohydrat ungefähr 8 bis 10 Stunden lang auf 100 bis 110° erhitzt, das Reactionsprodukt wird dann in 600 Liter kaltes Wasser gegossen, durch Absättigung mit Kalkmilch die α -Naphtoldisulfosäure als Kalksalz gewonnen und dieses in das Natronsalz übergeführt; letzteres dient zur Farbstoffbereitung. Es werden z. B. 10 Kilogr. Anilin und 30 Kilogr. Salzsäure in 100 Liter Wasser gelöst, wobei man mit Eis bis auf 0° abkühlt; man diazotirt sodann, indem man die Temperatur nicht über 0 bis 2° steigen lässt, mit 7 Kilogr. Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung. Die erhaltene Lösung von Diazobenzolchlorhydrat wird in eine überschüssige Lösung des oben erhaltenen α -naphtoldisulfosauren Natrons gegossen, welche mit so viel Ammoniak versetzt ist, dass die Flüssigkeit nach dem Zusatze der ganzen Menge des Diazobenzolchlorhydrates noch basisch ist. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgefällt, abfiltrirt, gepresst, durch Umlösen in heissem Wasser und Wiederaussalzen gereinigt, abfiltrirt, gepresst und getrocknet (vgl. J. 1884. 601).

Nach Angabe der Société anonyme des matières colorantes de St. Denis in Paris (D. R. P. Nr. 29 991) entstehen Azofarbstoffe, welche Pflanzenfaser echt gelb färben, so dass dieselbe einem Seifenbade von 60° widerstehen kann, durch die Einwirkung der Para- oder der Metadiazobenzoësäure auf Diphenylamin oder Monobenzylanilin. Man löst z. B. 5 Kilogr. para- oder metaamidobenzoësaures Natron in 200 Liter Wasser, welchem man eine Lösung von 6,6 Kilogr. 33procentiges Natriumnitrit in Wasser hinzufügt. Alsdann säuert man die Mischung mit 9,4 Kilogr. Schwefelsäure von 53° B. an, welche letztere zuvor mit Wasser verdünnt wurde, und trägt durch die Hinzufügung von Eis dafür Sorge, dass die Temperatur der Mischung stets unter 20° bleibt. Diese Mischung giesst man dann auf 5,3 Kilogr. Diphenylamin oder Monobenzylanilin, welche in 170 Liter angesäuertem Wasser vertheilt sind. Nach Verlauf von 5 bis 8 Tagen ist die Reaction beendet. Der gebildete, in Wasser unlösliche Farbstoff wird durch Filtriren gesammelt, dann gewaschen und getrocknet. Der durch die Einwirkung der Metadiazobenzoësäure auf Diphenylamin oder Monobenzylanilin erhaltene Farbstoff ist gelber als der durch Einwirkung der Paradiazobenzoësäure erhaltene; letzterer nähert sich mehr dem Orangegelb. — Um mit diesen Farbstoffen z. B. auf Baumwolle schöne gelbe oder orangegelbe Farben zu erzeugen, wird der Farbstoff mit Stärkekleister oder Tragantschleim verdickt und dann mit der nöthigen Menge Soda, Kali oder Ammoniak versetzt, um den Säurefarbstoff in ein Salz umzuwandeln. Man kocht, lässt wieder erkalten und fügt Essigsäure im Ueberschusse hinzu. Der unlösliche Säurefarbstoff wird auf diese Weise wieder frei, aber in einem Zustande, welcher für seine Fixirung auf

Baumwolle sehr geeignet ist. Als Beizmittel ist essigsaures Chromoxyd am vortheilhaftesten. Nach dem Drucken wird gedämpft. Die Farbe erhält erst ihren vollen Glanz in einem Seifenbade, dessen Temperatur bis 60° gesteigert werden kann. Wenn man ein Gelb erhalten will, welches schon nach einfachem Waschen lebhaft wird, so muss man ein Aluminiumsalz als Beizmittel verwenden. Diese gelben Farbstoffe mit Chrom als Beizmittel vereinigen sich sehr gut mit künstlichem Alizarinroth.

Nach P. Monnet u. Comp. in La Plaine bei Genf (D. R. P. Nr. 32 502) erhält man durch Einwirkung von Metaphenylendiamin auf diazotirtes Paraphenylendiamin einen neuen braunen Azofarbstoff. — In eine auf 0° abgekühlte Lösung von 1 Mol. salzsauren Paraphenylendiamins lässt man eine ebenfalls auf 0° abgekühlte Lösung von 1 Mol. salpetersauren Natriums langsam einfließen. Alsdann leitet man bei einer Temperatur, welche von 0° möglichst wenig abweicht, in die Lösung des diazotirten Paraphenylendiamins eine Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin ein. Der neue Farbstoff wird alsdann mit überschüssiger Natronlauge als Base niedergeschlagen, auf ein Filter gebracht, mit Salzwasser gewaschen und mit der erforderlichen Menge von Salzsäure behandelt, um hierdurch ein lösliches Salz zu gewinnen, welches getrocknet den neuen Farbstoff bildet. Derselbe liefert bei den gebräuchlichen Färbverfahren neue braune Töne, welche wesentlich verschieden sind von denjenigen, die man mittels des sogen. Bismarckbraun erzielt, welches durch Einwirkung des diazotirten Metaphenylendiamins auf freies Metaphenylendiamin entsteht.

Zur Herstellung von Azofarbstoffen mischt die Direktion des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim (D. R. P. Nr. 29 957) 1 Mol. Hydrazotoluoldisulfosäure¹⁾ (Tolidindisulfosäure) mit 4 Mol. Salzsäure in wässriger Lösung und trägt alsdann unter guter Kühlung die Lösung von 2 Mol. Natriumnitrit ein; es bildet sich die entsprechende Tetrazoverbindung als sehr schwer löslicher weisser Niederschlag. Diese Tetrazoverbindung wirkt mit grösster Leichtigkeit auf Phenole ein und erzeugt mit denselben gelbe bis blauröthliche Farbstoffe, welche sich durch Glanz der Töne sowie durch grosse Waschechtheit auszeichnen. Die Darstellung dieser Farbstoffe geschieht in der gewöhnlichen Weise, indem man 1 Mol. der neuen Diazoverbindung (Tetrazoditolyldisulfosäure) auf eine äquivalente Menge, also 2 Mol. des betreffenden Phenols in alkalischer Lösung, einwirken lässt. Auf diese Weise entstehen aus Phenol, den Kresolen und Xylenolen gelbe Farbstoffe, aus Resorcin ein orangefarbener Farbstoff, aus α - und β -Naphthol sowie deren Sulfosäuren rothe Farbstoffe, von denen die vom β -Naphthol sich ableitenden die schönsten sind. In gleicher Weise lassen sich auch die Bromverbindungen der Hydrazobenzoldisulfosäure (Benzidindisulfosäure) in Farbstoffe überführen.

1) Vgl. Liebig's Annal. 202 S. 361; 203 S. 76.

Den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. (D. R. P. Nr. 29 067 und 30 598) ist es gelungen, aus den alkohollöslichen Azofarbstoffen wasserlösliche Verbindungen herzustellen, welche leicht in die ursprünglichen unlöslichen Farbstoffe zurückverwandelt und zur Erzeugung echter Farben auf der Faser verwendet werden können. Wird ein Azofarbstoff in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Alkohol, wenn er spritlöslich, oder Wasser, wenn er Sulfo-säure ist, mit der Lösung des doppelt schwefligsauren Salzes einer Base stehen gelassen oder in passender Weise erwärmt, so tritt ein Farbumschlag in Gelb oder Rothgelb ein und es entsteht die Doppelverbindung des Azofarbstoffes mit dem angewendeten Bisulfit. Diese Verbindung scheidet sich in krystallinischer Form ab und zeigt sich in Wasser mehr oder minder löslich. Bei genügend feiner Zertheilung eines spritlöslichen Farbstoffes vollzieht sich eine Umwandlung in die Bisulfitverbindung auch ohne Gegenwart von Alkohol. — Wird eine solche Doppelverbindung für sich mit Wasser gekocht oder gedämpft oder mit einem Alkali versetzt, oder auch mit einem salpetrigsauren Salze erwärmt, so wird die Bisulfitverbindung zersetzt, und man erhält eine Fällung oder Lösung des ursprünglich angewendeten Farbstoffes oder seines Salzes. Bringt man die Bisulfitverbindung auf die Textilfaser und setzt nun diese einer der angeführten Behandlungen aus, so wird der ursprüngliche Farbstoff auf der Faser erzeugt. War die ursprüngliche Farbe in Wasser und Alkalien unlöslich, so wird auch in der Faser eine in Wasser und Alkalien unlösliche Verbindung gefällt und so eine echte Färbung hervorgebracht. Besitzt der ursprüngliche Farbstoff die Fähigkeit, mit der gebräuchlichen Beize Lacke zu bilden, so gewährt die Anwendung einer wasserlöslichen Bisulfitverbindung die Möglichkeit, ihn in Form seines Lackes auf der Faser zu fixiren. — Es werden dann 79, grösstentheils mit β -Naphthol hergestellte Azofarbstoffe aufgeführt. Der durch Diazotiren von α -Naphthylamin und darauf folgende Vereinigung mit β -Naphthol hergestellte Farbstoff ist z. B. bordeauxfarben, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Zu seiner Ueberführung in die Bisulfitverbindung wird 1 Theil in Form eines feinen Pulvers oder als Paste mit 8 Th. Spiritus und 2 Th. einer concentrirten Lösung von Ammonium- oder Natriumbisulfit am Rückflusskühler oder in einem geschlossenen Gefässe auf dem Wasserbade 3 bis 4 Stunden lang erwärmt. Zu dem Produkte werden 10 Th. heisses Wasser gegeben, das Ganze wird kurze Zeit zum Sieden erwärmt und heiss filtrirt. Auf dem Filter bleibt alsdann der Theil des ursprünglichen Farbstoffes, welcher der Reaction entgangen ist, zurück und das Filtrat besteht aus einer gelben Lösung der Bisulfitverbindung des Farbstoffes. Beim Abkühlen oder auf Zusatz von Kochsalz wird die Bisulfitverbindung in krystallinischer Form abgeschieden und kann unmittelbar zum Färben verwendet werden. Der unverändert gebliebene Theil des ursprünglichen Farbstoffes lässt sich durch dieselbe Behandlung vollkommen in Bisulfitverbindung verwandeln. — Der im Handel unter der Bezeichnung „Orange 2“ vorkommende Farb-

stoff entsteht durch Diazotirung von Sulfanilsäure und nachherige Vereinigung mit β -Naphthol in der wohlbekannten Weise. Er löst sich in Wasser namentlich in der Wärme auf. An sich roth, gibt er beim Färben ein Orange. Zur Ueberführung dieser Verbindung in seine Bisulfitverbindung wird 1 Th. mit 2 Th. heissem Wasser zu einem Breie zerrieben und mit 4 Th. einer Lösung von Natriumbisulfit, welche etwa 20 P. Schwefligsäure enthält, versetzt. Das Ganze wird $\frac{1}{2}$ Stunde lang in dem Wasserbade erhitzt: Die Farbe der Lösung geht hierbei von Braunroth in Gelb über. Die Bisulfitverbindung wird durch Zusatz von Kaliumsalz in gelben Krystallen abgeschieden, welche unmittelbar zum Gelfärben verwendet werden können. — Ferner werden zur Herstellung von Diamidooxysulfoorthotoluid 2 Th. Orthokresol mit 1 Th. Schwefelsäure im Oelbade auf 180 bis 190° so lange erhitzt, bis eine Probe, mit Wasser vermischt, eine feste Ausscheidung liefert. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so wird die Masse in Wasser gegossen und das gebildete Oxysulfoorthotoluid auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen; aus diesem Rohprodukte kann man ohne weitere Reinigung durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure das Dinitrooxysulfoorthotoluid herstellen. Dieser Nitrokörper, welcher ein gelbliches, in Alkali mit gelber Farbe lösliches Pulver bildet, liefert bei der Reduction mit Zinnchlorür das Diamidooxysulfoorthotoluid, dessen Trennung vom Zinn in bekannter Weise vorgenommen wird. Das salzsaure Salz dieser Base krystallisirt aus Wasser in langen farblosen Nadeln und wird in ob angegebener Weise in die Bisulfitdoppelverbindung übergeführt. — In gleicher Weise verwendbaren Substitutionsprodukte des Diamidooxysulfoorthotoluids werden durch Reduction der entsprechenden Nitrokörper gewonnen, z. B. entsteht aus Dibromdinitrooxysulfoorthotoluid bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure das Dibromdiamidooxysulfoorthotoluid, eine farblose, im Wasser sehr schwer lösliche Base.

Azofarbstoffe entstanden durch Paarung eines Diazosalzes sei es mit einem Phenol oder mit einer Base, liefern nach A. Spiegel bei Behandlung mit Bisulfiten in einem den Farbstoff sowohl, als die doppelte schwefligsaure Salz lösenden Mittel wasserlösliche Bisulfitverbindungen der betreffenden Azofarbstoffe, einerlei ob sich die ursprünglichen Farbstoffe in Wasser lösen oder nicht. Handelt es sich um einen in Wasser löslichen, sulfonirten Azofarbstoff, so lässt sich die Vereinigung mit Bisulfiten in wässriger Lösung in der Wärme mit grosser Schnelligkeit bewerkstelligen. Ist dagegen der Farbstoff nicht sulfonirt und in Wasser unlöslich, so vollzieht sich die Reaction in alkoholischer Lösung, da die doppelte schwefligsauren Salze der Alkalien zu Unterschieden von den neutralen Sulfiten ebenfalls in Alkohol löslich sind. — Die so erhaltenen Bisulfitverbindungen geben gelbe, wässrige Lösungen, wenn die ursprünglichen Farbstoffe eine rothe Farbe besitzen, rothe Lösungen hingegen, wenn sie von den wenigen vorhandenen blauen

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1479.

Azofarbstoffen stammen. Durch den Farbenwechsel wird der Uebergang des Farbstoffes in seine Bisulfitverbindung mit dem Auge genau verfolgbar. Alle Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen zeichnen sich durch grosses Krystallisirungsvermögen aus, und es besitzen die Krystalle, je nachdem sie mehr oder weniger dicht sind, eine mehr oder weniger dunkle Farbe und Metallglanz. — Die Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen sind gegen verdünnte Säuren sehr beständig, zerfallen aber unter dem Einflusse der Wärme oder eines Alkalis in den ursprünglichen Farbstoff und das neutrale Sulfit. Vermöge dieser Eigenschaft ist man im Stande, in Wasser unlösliche Azofarbstoffe in lösliche Form zu bringen und damit echte Färbungen auf der Textilfaser hervorzurufen. Zu diesem Zweck wird die wasserlösliche Bisulfitverbindung eines unlöslichen Azofarbstoffs aus dem Färbepade aufgezogen oder auch aufgedruckt und alsdann der unlösliche Azofarbstoff durch Dämpfen oder ein alkalisches Bad auf der Faser entwickelt. Die Analyse verschiedener derartiger Bisulfitverbindungen lehrte, dass es sich bei ihrer Entstehung um eine einfache Addition eines doppelt schwefligsauren Salzes zu dem betreffenden Azofarbstoff handelt. Den Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen wird die allgemeine Formel $X.NH.NSO_3Na.Y$ zu Grunde liegen.

O. N. Witt¹⁾ verwendet zur Herstellung von Azoverbindungen Zinnoxidulnatron als Reductionsmittel. Zu diesem Zwecke wird die erforderliche Menge Zinnchlorür in Wasser gelöst und in überschüssige kalte Natronlauge eingetragen. Die entstehende wasserhelle Lösung lässt man alsdann bei der Temperatur des Wasserbades auf die Nitroverbindung einwirken. Ist dieselbe flüssig oder leicht schmelzbar, so genügt es, sie mit der Zinnoxidulnatronlösung zu schütteln. Ist sie in Alkohol löslich, so kann man ihre alkoholische Lösung eintragen und bekommt alsdann durch die feine Vertheilung, in welcher sie sich abscheidet, eine ebenso energische wie rasche Reduction. Handelt es sich endlich um Nitrosulfonsäuren, so mischt man die wässrige Lösung ihrer Salze mit dem Reductionsmittel. Bei Nitrosulfonsäuren empfiehlt es sich indessen, mit den Kaliumsalzen und mit Zinnoxidulkali zu arbeiten, weil die Kaliumsalze der entstehenden Azosulfonsäuren meist schwerer löslich sind und besser krystallisiren als die Natriumsalze. Gewöhnlich krystallisirt dann das betreffende Salz beim Erkalten ohne weiteres aus. Sollte dies nicht der Fall sein, so fällt man das Zinn durch Einleiten von Kohlensäure aus, verdampft die filtrirte Lösung zur Krystallisation, und trennt erforderlichenfalls schliesslich noch die Azoverbindung vom Kaliumcarbonat durch wässrigen Alkohol.

Paranitrobenzolzophenol, $NO_2.C_6H_4N.NC_6H_4.OH$ erhält man nach R. Meldola²⁾ durch Diazotiren von *p*-Nitrانilin und Mischen mit alkalischer Phenollösung; die goldglänzenden Krystalle schmelzen bei 183°. Durch Behandeln mit Schwefelammonium erhält man das bei

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2912.

2) Journ. Chem. Soc. 1885 S. 657.

181° schmelzende *p*-Amidobenzolazophenol, welches nach dem Diazotiren mit Ammoniak eine unbeständige blaue Farbe gibt. Mit alkalischer Phenollösung gibt die Diazoverbindung braunes Phenolazobenzolazophenol, $C_6H_4N_2(NC_6H_4OH)_2$. Diese Diazoverbindung, sowie die *p*-Nitrobenzolazoresorcin, $NO_2C_6H_4N.NC_6H_3(OH)_2$, geben in alkoholischer Lösung mit Phenolen orangerothe Farbstoffe, deren technischer Werth zweifelhaft erscheint.

Nach V. Meyer¹⁾ gelang die Reindarstellung des salzsauren Thiophenins oder Amidothiophens und dessen Ueberführung in Phenol, $C_6H_4S.OH.NO_2$; die grosse Zersetzbarkeit des Thiophenins erschwert aber die Reactionen. Eine eigentliche Diazotirung ist noch nicht gelungen, ebenso wenig die Darstellung von Verbindungen, welche den Aniliden entsprechen. Auch die Oxydation zu einer fuchsinartigen Verbindung bei Gegenwart von Paratoluidin gelingt nicht, während die Substanz ihre Neigung zur Bildung von schön rothvioletten, cantharidinähnlich grün glänzenden Farbstoffen in unerwarteter Weise bei Reactionen zu Geltung bringt, die beim Anilin keineswegs den Uebergang in die färbenden Reihen vermitteln. Mit Diazokörpern tritt das Thiophenin mit Azofarbstoffen zusammen.

Thioanilin $S(C_6H_4NH_2)_2$ bildet nach dem Diazotiren mit Phenol und deren Sulfosäuren ponceaurothe Azofarbstoffe. Diamidosulfobenzid, $SO_2(C_6H_4NH_2)_2$, liefert bei gleicher Behandlung orange. Benzidin violette Farbstoffe. E. Nölting²⁾ ist über den technischen Werth dieser Farbstoffe selbst zweifelhaft.

Ostermayer³⁾ stellte verschiedene jodirte Azofarbstoffe her, welche jedoch keine technische Bedeutung haben.

5. Naphtalin- und Anthracenfarbstoffe. Statt zur Trennung von β -Naphtylaminmonosulfosäuren das Natronsalz des durch Sulfurirung des β -Naphtylamins entstehenden Gemenges mit Spiritus auszuziehen, wird nach Dahl u. Comp. in Barmen (D. R. P. Nr. 32 271) die Lösung des aus dem Gemenge der schwer löslichen Monosulfosäure des β -Naphtylamins dargestellten Kalksalzes so weit eingedampft, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten zu einem Breie erstarrt. Man lässt hierauf erkalten und trennt nach zweitägigem Stehen die gelöst gebliebenen Theile durch Filtriren und Abpressen vom Rückstande. Dieser besteht aus einem Gemenge der Kalksalze aller drei β -Naphtylaminmonosulfosäuren, enthält aber als Hauptbestandtheil die Säure I und den grössten Theil der vorhandenen Brönner'schen Säure II. Aus dem Filtrate scheiden sich beim Stehen noch Krystalle ab, welche wesentlich aus dem Kalksalze der Säure III nebst Säure I bestehen.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1770.

2) Bullet. de Mulhouse 1885 S. 144.

3) Mittheilungen aus der Lebensmittel-Untersuchungsanstalt zu Wiesbaden 1885 S. 144.

Durch Einengen der Mutterlauge und Stehenlassen gewinnt man den grössten Theil der noch vorhandenen Stoffe, wesentlich das Kalksalz der Säure III. Die davon abgepresste, tiefbraun gefärbte Mutterlauge enthält neben nicht ausgeschiedenen β -Naphtylaminsulfosäuren bedeutende Mengen von Verunreinigungen. Zur Gewinnung der β -Naphtylaminmonosulfosäuren setzt man zu dieser Mutterlauge Salzsäure, filtrirt die abgeschiedene Säure ab, wäscht mit kaltem Wasser, bis dasselbe nicht mehr braun gefärbt abläuft, neutralisirt den Rückstand mit Kreide und reinigt durch Krystallisation. Das so gewonnene Kalksalz wird mit der Krystallisation II vereinigt. — Eine 200 Kilogrm. Kalksalz des Gemenges der Monosulfosäuren des β -Naphtylamins enthaltende Lösung wird z. B. auf etwa 300 Liter eingedampft, erkalten gelassen, nach 2tägigem Stehen abfiltrirt und der Rückstand dann abgepresst. Das Filtrat bleibt wieder 2 Tage stehen, worauf man die indessen abgeschiedenen Krystalle abfiltrirt, das Filtrat zu einem Breie eindampft, erkalten lässt und diesen nach etwa 24 Stunden abpresst. Die nunmehr ablaufende, tiefbraun gefärbte Mutterlauge wird mit Salzsäure versetzt und von den ausgeschiedenen, schwer löslichen β -Naphtylaminmonosulfosäuren abfiltrirt. Diese werden mit kaltem Wasser gewaschen, bis dasselbe nicht mehr braun gefärbt abläuft, und hierauf stark gepresst. Den Presskuchen vertheilt man in kochendem Wasser, neutralisirt mit Kreide, filtrirt ab, dampft ein, lässt zur Krystallisation stehen und vereinigt die erhaltenen Krystalle mit der zweiten Krystallisation.

Zur Darstellung der einheitlichen Säuren kann man die erhaltenen Kalksalze in ihre Natronsalze umsetzen und diese mit Spiritus trennen (vgl. J. 1884. 603).

Nach Dahl u. Comp. (D. R. P. Nr. 32 276) ist die β -Naphtylaminmonosulfosäure III, welche aus den nach den bisher bekannten Verfahren dargestellten Gemengen der β -Naphtylaminmonosulfosäuren gewonnen wird, durch braune, in heissem Alkohol lösliche Stoffe verunreinigt, welche den daraus dargestellten Azofarbstoffen einen trüben Ton verleihen. Um die Bildung dieser Verunreinigungen zu vermeiden, soll man schwefelsaures Naphtylamin in einer zur Erhaltung des flüssigen Zustandes hinreichenden Menge gewöhnlicher 66grädiger Schwefelsäure auflösen und es unter öfterem Umrühren 2 bis 3 Tage lang bei 15 bis 20° stehen lassen, um es in Sulfosäure zu verwandeln. — Es werden 85 Kilogrm. schwefelsaures β -Naphtylamin allmählich in 270 Kilogrm. 66grädiger Schwefelsäure eingetragen und bei einer Temperatur von 15 bis 20° in einem wohl verschlossenen eisernen Rührkessel so lange gerührt, bis eine herausgenommene Probe sich in ammoniakalischem Wasser klar löst. Die Masse verdickt sich nach einiger Zeit, wird aber bei fortschreitender Sulfurirung wieder dünner und bildet schliesslich einen asbestartig glänzenden, zähen Brei; es ist durchaus nöthig, dass alle Theile durchgerührt werden, da sich anderenfalls Klumpen bilden, welche sich der Sulfurirung entziehen. Nach 48 bis 70stündigem Rühren ist der Process beendigt. Das durch Alkohol aus-

gezogene Natronsalz der Säure III ist rein und dient zur Herstellung von Azofarbstoffen (S. 538).

Die Leipziger Anilinfabrik Beyer u. Kegel in Linden (D. R. P. Nr. 32 964) erwärmt zur Herstellung von Naphtolmonosulfosäure 100 Kilogramm Naphtol mit 69 Kilogramm Schwefelsäuremonohydrat bei 100° so lange, bis nach Armstrong¹⁾ die Masse erstarrt ist und eine Probe sich in Wasser löst. Dann wird mit Wasser gekocht, 38 Kilogramm Soda zugesetzt, filtrirt und mit Kochsalz gesättigt. Schon in der Wärme, vollständig in der Kälte, scheidet sich das Natronsalz einer Naphtolsulfosäure ab, welche mit Diazokohlenwasserstoff gelbere, mit Diazosulfosäuren röthere Farben liefert wie die Schäffer'sche β -Naphtolsulfosäure; in Lösung bleibt ein Natronsalz, welches ähnliche Farben liefert wie die Schäffer'sche Säure, jedoch durchweg etwas gelbere. Der Niederschlag wird noch mit Salzwasser nachgewaschen, um das lösliche Salz vollständig zu entfernen. Man kann auch die Säure vollständig neutralisiren bezieh. die Ueberführung ins Natronsalz durch Aetznatron, Glaubersalz oder Kochsalz bewirken. — Um diese Natron- und Kalksalze auf Azofarben zu verarbeiten, löst man in Wasser und fügt so viel Ammoniak zu, dass die Flüssigkeit bis zu Ende alkalisch bleibt. Durch einen Vorversuch bestimmt man die nöthige Menge der zuzusetzenden Diazoverbindung.

Nach A. Claus²⁾ entstehen beim Sulfoniren des α -Naphtols wenigstens 2 Sulfonsäuren, deren Trennung am einfachsten durch Darstellung der Baryt- oder Bleisalze geschieht.

C. Liebermann³⁾ bespricht das Verhalten von Benzol- und α -Naphtochinon gegen Schwefelsäure.

Setzt man nach R. Henriques und M. Ilinski⁴⁾ zu einer siedenden Lösung von 1 Th. käuflichem β -Naphtol und 0.75 Th. Chlorkalziumzink in 6 Th. Spiritus eine concentrirte Lösung von 0.5 Th. Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit roth und nach kurzem Kochen scheidet sich das braunrothe Zinksalz des Nitrosonaphtols aus. Man lässt über Nacht stehen, filtrirt das ausgeschiedene Salz ab und wäscht mit wenig Alkohol nach. Das Salz wird mit etwa 10 Th. Wasser angerührt und mit einer Lösung von 0,8 bis 1 Th. Natron kurze Zeit digerirt. In sich alles in das grüne krystallinische Natriumsalz verwandelt, während das Zink in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten wird das Natriumsalz abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und dann unmittelbar mit nicht zu verdünnter Salzsäure in der Kälte zersetzt. Man erhält so nach dem Filtriren und Waschen fast chemisch reines Nitrosonaphtol, welches für die meisten Zwecke einer weiteren Reinigung nicht mehr bedarf. Wird eine solche beliebt, so braucht man nur das Produkt

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 201.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2924.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 966.

4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 704.

Soda zu lösen und nach dem Filtriren mit Schwefelsäure zu fällen. Die Ausbeute beträgt 110 bis 115 Proc. des angewendeten Naphtols. Zur Gewinnung von α -Nitrosonaphtol versetzt man eine siedende Lösung von 1 Th. käuflichem α -Naphtol und 1 Th. Chlorzink in 6 Th. Alkohol mit einer wässerigen Lösung von 0,5 Th. Natriumnitrit, kocht 2 bis 3 Stunden lang und lässt stehen. Das ausgeschiedene rothe Zinksalz des β -Nitroso- α -Naphtols ist durch und durch mit feinen gelblichen Nadeln des freien α -Nitroso- α -Naphtols durchsetzt, dessen Zinksalz durch Kochen mit Alkohol sich zersetzt. Man saugt ab, wäscht mit wenig kaltem Alkohol nach (Filtrat A) und trennt die beiden im Rückstande vorhandenen Nitrosonaphtole mit alkoholischem Kali. Das alkoholische Filtrat (A) enthält neben α -Nitroso- α -Naphtol das unzersetzte Naphtol. Versetzt man es mit 3 bis 4 Th. Wasser, so fällt sofort nur das erstere aus, während das Naphtol erst allmählich auskrystallisirt. Saugt man deshalb sogleich ab und wäscht mit Wasser nach, so erhält man das Nitrosonaphtol fast so rein wie das aus dem Rückstande gewonnene. Von etwas färbenden Verunreinigungen und von etwaigen Spuren von Naphtol kann man es durch Waschen mit Benzol befreien, indem das Nitrosonaphtol in der Kälte nur schwer löslich ist. Im Ganzen wurden aus 100 Grm. Naphtol, 50 Grm. gelbes (β -) und 40 Grm. weisses (α -) Nitrosonaphtol erhalten.

O. Hoffmann¹⁾ hat gefunden, dass gewisse Nitrosonaphtolsulfosäuren, z. B. die aus der sogen. Schäffer'schen β -Naphtolmonosulfosäure und die aus der der Naphtionsäure entsprechenden α -Naphtolmonosulfosäure erhältliche, mit Eisen- und Kobaltsalzen grüne bezieh. braunrothe Farbstoffe liefern, auf deren Darstellung die Frankfurter Anilinfabrik Gans u. Comp. ein Patent (D. R. P. Nr. 28 065) erhalten hat. Da die betreffenden Metalle in diesen Farbstoffen nicht durch Alkalien und kohlensaure Alkalien fällbar sind, so können sie sich mit den Nitrosonaphtolsulfosäuren nicht einfach zu Salzen vereinigt haben, sondern müssen in eigenthümlicher festerer Form gebunden sein. Eine Eisenbestimmung des Grün aus Nitroso- α -Naphtolsulfosäure hatte 7,7 Proc. Eisen ergeben. Weitere Versuche ergaben, dass das β -Nitroso- α - und α -Nitroso- β -Naphtol ein ähnliches Verhalten zeigten wie die erwähnten Nitrosonaphtolsulfosäuren. Die wässerig-alkoholischen Lösungen der ersteren ergaben auf Zusatz von Eisenvitriol- und Kobaltnitratlösung unlösliche dunkelgrüne bezieh. rothbraune Niederschläge; dieselben sind jedoch nicht technisch verwendbar.

Nach A. Terrisse²⁾ liefert das durch Oxydation von Acenaphten aus Theeröl mit Chromsäure und Schwefelsäure erhaltene Naphtolsäureanhydrid beim Erhitzen mit 3 Th. Resorcin unter Zusatz von Chlorzink bei 215° Naphtolfluorescin, welches mit Brom Naphtoleosin gibt. Dasselbe färbt Seide feurigroth und ist sehr ausgiebig.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 46.

2) Liebig's Annal. 227 S. 133.

Zur Darstellung gechlorter Phtalsäuren wird nach Angabe der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (D. R. P. Nr. 32 564) eine Mischung von 5 Kilogramm Phtalsäureanhydrid mit etwa 30 Kilogramm Antimonpentachlorid einige Stunden auf etwa 200° erwärmt und unter fortwährendem Erhitzen durch die geschmolzene Masse während 8 bis 12 Stunden ein Chlorstrom geleitet, wodurch nahezu die ganze Menge des in Arbeit genommenen Phtalsäureanhydrids in Tetrachlorphtalsäureanhydrid umgewandelt wird. Durch Destillation entfernt man zunächst das Antimonpentachlorid (oft gemischt mit Antimontrichlorid), welches für eine neue Behandlung verwendet werden kann, nachdem die Antimonverbindungen übergegangen sind, destillirt bei weiterem Erhitzen das Anhydrid der entstandenen Chlorphtalsäure.

Nach C. Graebe¹⁾ besteht das Oxydationsprodukt der Binitronaphtolsulfosäure, deren Kalisalz das Naphтолгелб S bildet, die Hauptmenge nach aus β -Sulfophtalsäure $C_6H_3 \cdot SO_3H \cdot (CO_2H)_2$. Zur Darstellung der β -Sulfophtalsäure wird die wässrige Lösung der Binitronaphtolsulfosäure auf dem Wasserbade erwärmt und mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. versetzt. Die Reaction vollzieht sich rasch unter Aufschäumen. Es ist, wie auch aus der Zusammensetzung sich ergibt, verhältnissmässig nur wenig Salpetersäure zur Oxydation erforderlich. Die Sulfophtalsäure hinterbleibt als hellgelb gefärbter Syrup; sie lässt sich in Fluoresceinsulfosäure verwandeln. Die aus der Sulfosäure dargestellten Farbstoffe haben einen technischen Werth nicht erlangt.

A. Ree²⁾ versuchte zur Herstellung der β -Sulfophtalsäure Phtalsäureanhydrid bei atmosphärischem Drucke zu sulfuriren. Hierbei gestalteten sich die Verhältnisse am günstigsten, wenn man das Phtalsäureanhydrid in der anderthalbfachen Menge Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt löste und auf 190 bis 200° erhitzte. In diese Lösung wurde ein langsamer Strom Schwefelsäureanhydrid geleitet, bis bei Zusatz von Wasser zu einer Probe keine Trübung mehr entstand. Zweckmässig erhitzt man gegen das Ende der Reaction auf 210°. Auch wenn man mit grösseren Mengen arbeitet, gelingt es auf diese Weise leicht, alles Phtalsäureanhydrid in Sulfonsäure überzuführen, nur muss während der Operation einigemal gut umgeschüttelt werden. So ergaben 100 Gramm Phtalsäureanhydrid nach 6½stündigem Einleiten von Schwefeltri-oxyd beim Ausziehen einer mit Wasser versetzten Probe mit Aether keine Spur von Phtalsäure. Zur Isolirung der Sulfophtalsäure dient am zweckmässigsten das zweifach saure Baryumsalz. — Dasselbe Salz ist auch vortheilhafter zur Reinigung der aus dem Naphтолгелб S erhaltenen β -Sulfophtalsäure, da es besser krystallisirt als das neutrale Salz. Die freie Säure gewinnt man durch genaues Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure. Das Filtrat wird erst über freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade eingedampft. Wenn die syrupartige Masse kaum mehr

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1126.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885.

Wasser abgibt, trocknet man dieselbe im Luftbade bei 90 bis 95° und erhält so nach längerer Zeit eine schöne, weisse Krystallmasse, bestehend aus dem Monohydrat der β -Sulfophtalsäure. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

H. Brunner und E. Chuard¹⁾ haben gefunden, dass beim Erhitzen von Erythrit, Mannit, Glykose und Saccharose mit Nitroalizarin und Schwefelsäure ein und dasselbe β -Amidoalizarin, $C_{14}H_5NH_2(OH)_2O_2$, gebildet wird. 1 Th. Nitroalizarin wurde z. B. mit 10 Th. concentrirter Schwefelsäure zu einem Breie angerührt, das Gemenge auf 90 bis 100° erwärmt und nun 5 Th. Erythrit, Mannit, Glykose oder Saccharose eingetragen. Es beginnt sofort eine lebhafte Reaction, die Masse schäumt auf, verdickt sich, wird dunkelbraun und es entweicht Schwefligsäure. Man lässt die Reaction so lange andauern, bis eine Probe mit Kalilauge eine rein blaue Farbe gibt; dann wird in Wasser gegossen, das sich ausscheidende Pulver bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen, getrocknet und mit Alkohol ausgezogen. Die nach dem Verdunsten des Alkohols sich ausscheidenden Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig gereinigt und zeigten alle Eigenschaften des β -Amidoalizarins: metallglänzende, dunkelrothe Prismen, welche theilweise unzersetzt sublimiren. In ätzenden Alkalien lösen sie sich mit blauer Farbe und geben diese Lösungen die für β -Amidoalizarin charakteristischen Absorptionsspectren. In Alkohol sind sie mit rothgelber, in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgelber und in Natriumcarbonat mit braunrother Farbe löslich. Thonerdebeizen werden dadurch roth, Eisenbeizen grau, violett gefärbt. Bei allen Bereitungsweisen ist die Ausbeute sehr gering. — Sie schliessen daraus u. a., dass dem Alizarinblau die Constitutionsformel $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2.N(CH)_2CH_2$ zukomme.

H. Römer²⁾ bespricht die Constitution des β -Amidoalizarins.

Nach A. G. Perkin³⁾ wurden 80 Proc. des Natriumsalzes der Anthrachinonmonosulfosäure bei der trocknen Destillation zersetzt. Das Destillat enthält Anthrachinon, *m*-Oxyanthrachinon und eine Verbindung $C_{28}H_{14}O_6$.

C. Sonstige organische Farbstoffe.

Zur Darstellung von Kanarin werden nach H. O. Miller in Moskau (D. R. P. Nr. 32 356) in einem irdenen Gefässe 3 Kilogr. Rhodankalium in 6 Liter heissem Wasser gelöst, 300 Grm. chlorsaures Kalium hinzugefügt und nach Umrühren mit 2,4 Kilogr. Salzsäure versetzt. Das Gemisch wird, wenn nöthig, schwach erwärmt, bis die nach

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 445.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1666.

3) Journ. Chem. Soc. 47 S. 679.

einigen Minuten entstehende Reaction (ein leichtes Aufwallen an einzelnen Stellen) sich fast ganz gelegt hat. Dann stellt man das Gefäß in kaltes Wasser und fügt die übrigen 1,2 Kilogramm. chlorsaures Kalium und 3,6 Kilogramm. Salzsäure nach und nach in kleinen Posten hinzu. Die Temperatur des Gemisches muss während der Arbeit auf etwa 80° gehalten werden. Der gebildete orangefarbene Niederschlag wird 3 Mal mit heissem Wasser durch Abgiessen ausgewaschen, dann auf einem Leinwandseihier gesammelt und bis zur neutralen Reaction ausgewaschen, abgepresst und getrocknet. Zur Reinigung wird dieses Rohprodukt mit gleichen Theilen Kaliumhydrat und 20 Th. destillirtem Wasser bis zur erfolgten Lösung erhitzt. Die dunkelrothe Lösung wird durch Wollfaser filtrirt und, wenn sie bis auf 40° abgekühlt ist, mit 20 Th. Aethylalkohol von 90 Proc. versetzt und das Ganze für 24 Stunden auf die Seite gestellt. Der gebildete röthlich orangefarbene, körnig krystallinische Niederschlag der Kaliverbindung des Farbstoffes wird abfiltrirt, abgepresst und getrocknet, das alkoholische Filtrat aber nach Abzug des Alkoholes durch Schmelzen auf Rhodankalium verarbeitet. Um den Farbstoff aus der Kaliumverbindung abzuscheiden, wird diese in 10 Th. Wasser gelöst und die Lösung mit zur Ausfällung des Farbstoffes hinreichender Menge Salzsäure versetzt, der gebildete braune Niederschlag von Kanarin ausgewaschen, abfiltrirt und getrocknet. — Das Kanarin, $C_6N_4O_2H_4S_5$, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Säuren: concentrirte Schwefelsäure löst es allmählich unter Bildung von Schwefligsäure. Es zersetzt kohlensaure Alkalien und alkalische Erden unter Bildung von Salzen, $C_6N_4O_2M_2H_2S_5$, von denen die der Alkalien in Wasser löslich sind. Dieselben werden aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol gefällt. Die wässerigen Lösungen der Kanarinalkalisalze färben Baumwolle ohne vorheriges Beizen von maisgelb, gelb bis orange. Die Farbe ist sowohl seifen-, wie lichtecht. Zur Herstellung der Farbstofflösungen werden 1 Th. Kanarin, 1 Th. Kaliumhydrat und 400 Th. Wasser bis zur Lösung gekocht, dann wird 1 Th. Olivenseife zugesetzt; oder man löst 2 Th. Kanarinkalium in 400 Th. Wasser und fügt 1 Th. Seife hinzu (vgl. J. 1884. 612 u. 1130).

Statt der bisherigen Darstellung von Gallein durch Erhitzen von Pyrogallol mit Phtalsäureanhydrid verwendet O. Gürke in Wiesbaden (D. R. P. Nr. 30 648 u. 32 830) Gallussäure, welche sich bei der Reactionstemperatur in Pyrogallol und Kohlensäure spaltet: 37,6 Kilogramm. krystallisirte Gallussäure, $(C_6H_2(OH)_3COOH + H_2O)$, werden mit 17 Kilogramm. Phtalsäureanhydrid in einem Oelbade auf 220 bis 235° erhitzt, bis die Schmelze fest geworden ist. Dieselbe wird nach dem Pulvern mit Wasser ausgelaugt, getrocknet und mit 5 Th. Alkohol behandelt. In Lösung geht Gallein, welches nach dem Abdestilliren des Alkohols gewonnen wird und in bekannter Weise in Cörolein übergeführt werden kann. — Wenn man das Phtalsäureanhydrid durch die äquivalente Menge Monochlorphtalsäure oder einer der höher gechlorten Phtalsäuren bezieh. der Anhydride dieser Säuren ersetzt, so erhält man gechlorte

Galleine, welche sich in bekannter Weise durch Erhitzen mit Schwefelsäure in **Cöroleine** überführen lassen.

Die aus den Gerbstoffen und ihren Abkömmlingen darstellbaren künstlichen Farbstoffe bespricht O. N. Witt¹⁾. Von den Farbenreactionen des Pyrogallols haben nur wenige technische Verwendung gefunden. Aus dem Tannin selbst sind nur wenige Farbstoffe erhalten worden. Die eisenbläuernde Eigenschaft dieser Verbindung, ihre Fähigkeit violett-schwarze Eisensalze zu erzeugen, fand seit den ältesten Zeiten seine ausgedehnte Anwendung in der Tintenfabrikation und Schwarzfärberei. Diese letztere war lange Zeit ausschliesslich auf Galläpfelschwarz angewiesen; in neuerer Zeit ist dasselbe für Wolle und Baumwolle fast ganz durch die billigeren und auch ächteren Blauholz- und Anilinschwarz ersetzt worden. In der Seidenfärberei hat es noch immer eine gewisse Bedeutung. — Kocht man Tannin mit Kalilauge, so entsteht unter Aufnahme von Sauerstoff das Kaliumsalz einer Säure von schwarzer Farbe, der **Tannomelansäure**. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht unter gleichen Umständen die weniger dunkel und mehr rothgefärbte **Tannoxylsäure**. Wie alle Phenole, so gibt auch Tannin beim Erwärmen mit Nitroverbindungen in essigsaurer Lösung Farbstoffe. Bei Anwendung von Nitrosodimethylanilin entsteht ein violetter Farbstoff der indessen weder so echt, noch so glänzend ist, wie das Gallocyanin. Löst man Tannin in viel concentrirter Schwefelsäure und erwärmt längere Zeit, so enthält das Reactionsprodukt neben braunen, amorphen Stoffen gewisse Mengen **Rufigallussäure**, welche aus intermediär gebildeter Gallussäure entstanden ist. — Die **Ellagsäure** ist in hohem Maasse zur Bildung von Farbstoffen geneigt. Schon ihre Lösung in Kalilauge ist tief dunkelgelb; an der Luft färbt sie sich noch intensiver, indem sich gleichzeitig schwarze Krystalle von glaukomelansaurem Kalium abscheiden. Diese noch sehr unvollständig bekannte Substanz löst sich in Wasser schwer, mit tiefer Purpurfarbe; concentrirte Kalilauge erzeugt eine smaragdgrüne Lösung. Beim Behandeln mit Säuren wird Ellagsäure regenerirt. Uebergiesst man Ellagsäure mit Salpetersäure, welche Salpetrigsäure enthält, so entsteht eine blutrothe Färbung. Es ist wahrscheinlich, dass die Ellagsäure sich in der Farbenfabrikation wird verwerthen lassen, sobald eine ergiebige Quelle derselben zu Gebote stehen wird. — Von grosser Wichtigkeit für die Farbentechnik ist die **Gallussäure** geworden. Schon seit langer Zeit kennt man eine Reihe von Reactionen derselben, welche zu gefärbten Stoffen führen. Schon beim raschen Erhitzen auf Temperaturen über 200° entstehen dunkelgefärbte Stoffe, welche mit dem Namen **Metagallussäure** oder **Gallulminsäure** bezeichnet worden sind. Wichtiger als diese Umwandlung ist diejenige, welche zuerst von Wackenroder beim Stehen einer mit Natriumbicarbonat versetzten Gallussäurelösung an der Luft beobachtet wurde. Die Flüssigkeit färbt sich indigoblau und

1) Chem. Industr. 1885 S. 100.

lässt einen tiefblaugrünen Niederschlag fallen, welcher durch Säuren rot durch Kalk wieder blau gefärbt wird. Diese Verbindung, welche eine nähere Untersuchung verdiente, hat den Namen *Gallerythronsäure* erhalten. — Von grossem Interesse ist das Verhalten der *Gallussäure* zu wasserentziehenden Mitteln, namentlich concentrirter Schwefelsäure. Unter dem Einfluss derselben condensirt sich die Gallussäure mit sich selbst oder anderen in der Mischung enthaltenen Carbonsäuren zu Anthracenabkömmlingen, indem sich gleichzeitig zwei Moleküle Wasser abgespalten. — Das *Rufigallol* wurde von *Robiquet* entdeckt, welcher zu seiner Darstellung empfahl, Gallussäure in ihrer vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst, auf 140° zu erhitzen. *Löwe* ändert diese Vorschrift dahin ab, dass er 5 Th. Schwefelsäure anwandte und bei der Temperatur des Wasserbades arbeitete. Die Anfangs helle Lösung wird roth und schliesslich purpurfarbig. Beim Eingiessen in Wasser wird sofort fast reines *Rufigallol* als krystallinischer Niederschlag erhalten. Die Ausbeute ist sehr beträchtlich, sie steigt bis auf 70 Proc. von der angewandten Gallussäure. Das *Rufigallol* bildet feine Nadeln von braunrother Farbe, welche in der Hitze zum Theil unzersetzt verdampfen und dann ein gelbrothes Sublimat bilden. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit rother, in Kalilauge mit indigblauer, in Ammoniak mit rother Farbe. Gebeizte Stoffe färben sich mit *Rufigallol* ähnlich, aber in matteren Tönen seifenecht an, wie mit *Alizarin*. Auf die Aehnlichkeit des *Rufigallols* mit dem *Alizarin* ist schon frühzeitig hingewiesen worden; aber erst i. J. 1870 gelang es *B. Jaffé* durch Ueberführung des *Rufigallols* in Anthracen, dasselbe als Hexaoxyanthrachinon zu charakterisiren. Seitdem ist die Molekularformel des *Rufigallols* als $C_{14}H_8O_8$ festgestellt. — Es hat nicht an Versuchen gefehlt, dass *Rufigallol* durch Entziehung eines Theiles der ihm anhaftenden Hydroxygruppen in *Alizarin* überzuführen und so ein neues Verfahren zur Darstellung dieses unschätzbaren Farbstoffes zu gewinnen; und wenn es auch *Widmann* gelungen ist, aus dem *Rufigallol* durch vorsichtige Behandlung mit Natriumamalgam *Alizarin* darzustellen und so die nahen Beziehungen beider Farbstoffe aufs Neue zu beweisen, so ist doch ein technisch brauchbares Verfahren zu diesem Zwecke bis jetzt nicht aufgefunden worden. Die *Rufigallussäure* selbst hat der geringen Schönheit der mit ihr erzielten Färbungen wegen, praktische Verwendung nicht gefunden. — Aendert man das für die Gewinnung des *Rufigallols* gegebene Verfahren so ab, dass man einen Theil der Gallussäure durch Benzoösäure ersetzt, so erhält man ein Trioxyanthrachinon, welches von *Seuberlich* *Anthragallol* genannt worden ist. Zu seiner Bereitung löst man 2 Th. Benzoösäure und 1 Th. Gallussäure in 20 Th. concentrirter Schwefelsäure und erwärmt diese Lösung während 7 bis 8 Stunden, indem man die Temperatur langsam von 70° auf 125° steigern lässt. Man giesst alsdann in Wasser und sammelt den in orangerothen Flocken ausgeschiedenen Farbstoff. Das *Anthragallol* löst sich in Natronlauge mit grüner Farbe. Diese Lösung entfärbt sich bald durch Zer-

setzung. Die ebenfalls grüne ammoniakalische Lösung oxydirt sich an der Luft und wird blau. Bei 290° sublimirt das Anthragallol in orangerothen Nadeln. Mit Essigsäureanhydrid erzeugt dasselbe ein Triacethylderivat vom Schmelzpunkte 171 bis 175°. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Alizarin. Das Anthragallol kann auch durch Condensation von Phtalsäure mit Pyrogallol bei Gegenwart von viel Schwefelsäure erhalten werden, was die für dasselbe aus seiner ersten Bildungsweise geschlossene Constitution bestätigt. Das Anthragallol ist nach den Untersuchungen von Nölting und Bourcart ein recht hübscher Farbstoff, welcher unter Umständen dem Drucker gewisse Dienste leisten könnte. — Dieses Verfahren der Condensation ist ein allgemeines und noch manche neuen Anthracenfarbstoffe können durch Condensation von Gallussäure mit aromatischen Carbonsäuren dargestellt werden.

Bei der Bildung des Rufi- und Anthragallols ist die Natur der Gallussäure als hydroxylierte Carbonsäure das Bestimmende der Reaction; aber die Gallussäure ist auch ein carboxyliertes Phenol und als solches noch anderer Reactionen fähig. Von besonderer Wichtigkeit ist die Einwirkung von Nitrosokörpern auf die Gallussäure; sie führt zur Farbstoffklasse der Gallo-cyanine, von H. Köchlin, namentlich des Gallo-cyanin, dem Einwirkungsprodukt des Nitrosodimethylanilins auf die Gallussäure (vgl. J. 1883. 1106). Dasselbe bildet flimmernde grüne Krystalle, welche in Wasser nur wenig mit violetter, in Säuren mit rother Farbe löslich sind. In Alkohol lösen sie sich leicht mit violetter Farbe. Das Gallo-cyanin ist ein werthvoller Baumwollenfarbstoff, ausgezeichnet durch grosse Licht- und ziemliche Seifenächtheit. Die Anwendung desselben bereitete im Anfang grosse Schwierigkeiten, bis man die besondere Neigung des Gallo-cyanins zur Bildung von Chromlacken kennen lernte. Seitdem wird nur Chromoxyd als Beize für Gallo-cyanin verwendet. Die Färbung von Baumwollgeweben geschieht in der Weise, dass man Chromoxyd in der Faser niederschlägt und dann im kochenden Gallo-cyaninbad ausfärbt. Zur Befestigung des Chromoxyds in der Faser kann man verschiedene Wege einschlagen. Der älteste, aber kostspieligste besteht in einer Tränkung des Gewebes mit essigsaurem Chrom und nachheriges Dämpfen. Einfacher ist ein neues Verfahren, nach welchem man eine Lösung von Kaliumbichromat, Natriumhyposulfit und Magnesiumacetat auf das Gewebe aufdruckt oder aufklotzt und bei möglichstem Lichtabschluss trocknet. Bei dem nun folgenden Dämpfen findet eine Wechselzersetzung der Salze statt, wobei Chromoxyd in der Faser sich niederschlägt. Das einfachste und billigste Verfahren aber beruht auf der Beobachtung, dass die Gewebsfaser alkalischen Chromoxydlösungen das Chromoxyd ohne weiteres entzieht und sich mit demselben verbindet. Die praktische Ausführung dieses Verfahrens geschieht so, dass man eine alkalische, mit Glycerin versetzte Lösung von Chromoxydnatron auf das Gewebe aufklotzt, dieses kurze Zeit aufgerollt liegen lässt und dann während einer Minute im Mather u. Platt'schen

Schnelldämpfer dämpft. Nach dem Waschen erscheint das Gewebe durch abgelagertes Chromoxyd blassgrün und ist zum Färben in Gallocyanin fertig. Reines Gallocyanin erscheint auf der Faser tiefblauviolett; man kann dasselbe ins Indigoblaue tönen, indem man dem Färbebad etwas Kreuzbeerenextract hinzufügt. — Auch beim Aufdruck wurde erst nach vielen Versuchen ein zuverlässiges Verfahren aufgefunden. Die nachfolgende Vorschrift gibt vorzügliche Resultate.

75 Grm. Weizenstärke,
 $\frac{1}{2}$ Liter Gallocyaninpaste des Handels,
 $\frac{3}{8}$ „ Tragantschleim,
 $\frac{1}{8}$ „ Essigsäure 7° Bé.,
 $\frac{1}{8}$ „ Türkischrothöl

werden zur Druckfarbe gekocht. Nach dem Kaltrühren fügt man hinzu $\frac{1}{16}$ Liter essigsaures Chrom von 20° Bé. und 30 Grm. gelbes Blutlaugensalz. Diese Farbe wird aufgedruckt, gedämpft und in üblicher Weise weiter behandelt. — Wenn auch das Gallocyanin der einzige eigentliche Gallussäurefarbstoff ist, dessen Ausbeutung grösseren Umfang erlangt hat, so ist doch anzunehmen, dass der weitere Ausbau der Rufigalloxreaction sowohl, wie der Gallocyaninbildung zu praktisch werthvollen Resultaten führen wird.

Das Pyrogallol ist ein ächtes Phenol und hat als solches zu einer ganzen Anzahl von Farbreactionen und eigentlichen Farbstoffbildungen Veranlassung gegeben. Die dunklen Färbungen, welche sich in alkalischen Tannin- und Gallussäurelösungen bei Luftzutritt einstellen, sind in noch höherem Grade beim Pyrogallol beobachtet worden. Als Farbstoffe haben die entstehenden Substanzen keine Bedeutung. Oxydirt man Pyrogallol in saurer Lösung, was in sehr verschiedener Weise geschehen kann, so entsteht ein rother krystallinischer Körper, das Purpurogallol von A. Girard. Dasselbe ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; es sublimirt bei 200° zum Theil unzersetzt; seine alkalischen Lösungen sind blau, leicht zersetzlich. Die von Stenhouse erhaltenen und als Mairogallol und Xanthogallol beschriebenen tiefgelb gefärbten Substanzen sind vielleicht als Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte des Girard'schen Purpurogallols aufzufassen. Zu diesem werden sie in derselben Beziehung stehen, wie das Chloranil und Bromanil zum Chinon bezieh. Chinhydrin. — Weit wichtiger als diese Stoffe und von grosser Bedeutung, namentlich für den Zeugdruck sind das von Baeyer im Jahre 1871 entdeckte Gallein und sein Umwandlungsprodukt, das Coerulein. Das Gallein entsteht bei der Einwirkung des Phtalsäureanhydrides auf Pyrogallol in derselben Weise, wie Phtalsäureanhydrid mit Resorcin sich zu Fluorescein verbindet. Zu seiner Darstellung erhitzt man nach Baeyer's Vorschrift 1 Th. Phtalsäureanhydrid mit 2 Th. Pyrogallol während einiger Stunden auf 190° bis 200°, bis die Schmelze dick wird. Die erkaltete Schmelze wird in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und das ausgeschiedene Gallein durch wiederholtes Umlösen und Ausfällen gereinigt. In der

Technik geht man nicht vom Pyrogallol aus, sondern man erhitzt ein Gemisch von Gallussäure und Phtalsäureanhydrid auf 190° bis 200°. Bei dieser Temperatur zerfällt die Gallussäure in Pyrogallol und Kohlensäure; letztere entweicht, während das erstere sich mit dem Phtalsäureanhydrid zu Gallein verbindet (vgl. S. 550). Seiner Bildungsweise nach sollte man das Gallein für ein Dioxyfluorescein halten. Die genauere Untersuchung desselben hat indessen ergeben, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass ihm die um ein Sauerstoffatom reichere Formel $C_{20}H_{10}O_7$ zukommt. — Löst man Gallein in 20 Th. concentrirter Schwefelsäure und erhitzt diese Lösung auf 190 bis 200° so schlägt ihre Farbe allmählich aus Roth in Olivengrün um. Wenn die Reaction beendet ist, so ist alles Gallein durch Entziehung eines Moleküls Wasser in einen neuen Farbstoff, das Coerulein, übergegangen. Dieser merkwürdige Körper, dessen Zusammensetzung durch $C_{20}H_8O_6$ ausgedrückt wird, steht zum Phenylanthracen in naher Beziehung und geht bei der Destillation über Zinkstaub in diesen Kohlenwasserstoff über. Das Coerulein bildet in trockenem Zustande eine bläulichschwarze glänzende Masse. In den üblichen Lösungsmitteln löst es sich nur schwierig mit schmutziggrüner, in Alkalien mit schön grüner Farbe. Mit Alkalidisulfiten bildet das Coerulein wasserlösliche Doppelverbindungen. Von den beiden beschriebenen Farbstoffen ist das Coerulein bei weitem der wichtigere. Die bräunlichrothen Tinten des Galleins lassen sich ebenso leicht, aber schöner und ächter mit Alizarin erzeugen, dagegen sind die prächtigen Olivetöne des Coeruleins durch ihre grosse Licht- und Seifenächtheit, sowie durch die Leichtigkeit und Sicherheit ihrer Anwendung dem Kattundrucker geradezu unentbehrlich geworden. Gallein und Coerulein werden ähnlich dem Gallocyanin am besten mit Chromsalzen befestigt. Die wasserlösliche Bisulfitverbindung des Coeruleins wird weniger häufig angewandt, als das pastenförmige Coerulein des Handels, dem man Bisulfit zusetzt, um in der Druckfarbe selbst die wasserlösliche Doppelverbindung zu erzeugen. Eine praktisch erprobte Vorschrift für diesen Zweck ist folgende: 600 Grm. Coeruleinpaste des Handels, 320 Grm. Natriumbisulfit 30° Bé werden gut gemischt und nach etwa 3 Stunden mit 3 Kilogr. Verdickung und 120 Grm. essigsaurem Chrom von 10° Bé verrührt. Die nöthige Verdickung bereitet man sich, indem man 80 Grm. Weizenstärke, 80 Grm. lichtgebrannte Stärke, 400 Grm. Tragantenschleim, 800 Grm. Wasser und 200 Grm. Olivenöl während einer halben Stunde zum Brei verkocht, kalt rührt und siebt. Nach dem Druck werden die Coeruleinfarben gedämpft und in genau derselben Weise weiter behandelt, wie Alizarinroth. — An die beschriebenen Farbstoffe schliessen sich noch andere, welche durch Condensation des Pyrogallols mit Aldehyden erhalten wurden, bis jetzt aber ohne technische Anwendung geblieben sind. So erhielt Baeyer bei der Condensation von Pyrogallol mit Bittermandelöl einen Farbstoff, welcher wie Gallein, aber blauer färbt; aus Acetaldehyd und Pyrogallol entstand ebenfalls ein rother Stoff, während ein Gemisch von Pyrogallol mit Furfurol beim Befeuchten mit Salzsäure

in einen indigblauen, in Wasser mit schön grüner Farbe löslichen Farbstoff überging. Reichl erhielt beim Erhitzen von Pyrogallol mit Glycerin und concentrirter Schwefelsäure einen Farbstoff, der bis jetzt nicht näher untersucht ist. — Wie aus der Gallussäure durch Erhitzen mit Nitrosodimethylanilin ein violetter Farbstoff entsteht, so findet dies auch beim Pyrogallol statt. Der erhaltene Farbstoff ist aber weniger schön und werthvoll, als das Gallocyanin. — Pyrogallol liefert durch Behandlung mit Diazobenzolnitrat einen orangegelben Farbstoff; es ist indessen leicht einzusehen, dass das Pyrogallol nicht zum Ausgangspunkt für die Darstellung von Azofarbstoffen gewählt werden kann. Durch Behandlung ätherischer Pyrogallollösungen mit Salpetrigsäure erhielt Barth Nitropyrogallol, welches bei der Reduction Amidopyrogallol lieferte. Dieser leicht zersetzliche Stoff verwandelt sich beim Uebergiessen mit Natronlauge alsbald in einen blauen, nicht näher studirten Farbstoff.

Die zu den eisengrünenden Gerbstoffen gehörenden Catechine liefern bei der Oxydation, namentlich mit Kaliumbichromat, braune Farbstoffe mit grosser Intensität und Aechtheit, welche in der Färberei und im Zeugdruck die ausgedehnteste Anwendung finden. — Beim Erwärmen mit Nitrosoverbindungen, namentlich Nitrosodimethylanilin in essigsaurer Lösung liefern alle Catechine hübsche violette Farbstoffe, welche sich dem Gallocyanin ähnlich verhalten. — Durch Einwirkung von Diazobenzol auf Catechin erzielt Etti einen Azofarbstoff in dunkel rothbraunen, in Alkohol, Aether und Alkalien löslichen Krystallen. — Das Maklurin, die Gerbsäure des Gelbholzes liefert ebenfalls mehrere Farbstoffe. Digerirt man dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure, so verwandelt es sich in einen rothen Farbstoff, die Rufimorinsäure. Reducirt man es in saurer Lösung, so erhält man farbloses Machromin, welches durch Oxydationsmittel schön blau gefärbt wird. Bei längerem Erhitzen von Maklurin mit Vitriolöl entsteht ein brauner Farbstoff. Mit Nitrosodimethylanilin entsteht ein violetter Farbstoff, ebenso wie aus dem im Gelbholze ebenfalls enthaltenen Morin, dem eigentlichen Farbstoff des Gelbholzes. Dieser letztere liefert beim Erhitzen mit Phtalsäure einen dem Gallein ähnlichen rothen Farbstoff. — In der Rinde und dem Holze der Rosskastanie ist ein Gerbstoff enthalten, welcher in Südfrankreich und Norditalien fabrikmässig in Extractform gewonnen wird, bis jetzt aber nur ungenügend untersucht ist. Auch dieser färbt sich mit Nitrosokörpern violett. Erwärmt man ihn in wässriger oder alkoholischer Lösung mit Salzsäure, so wird ein zinnoberrother Farbstoff abgeschieden, der sich in Sodalösung mit violetter Farbe löst.

F. Tolmei¹⁾ löst Asphalt in Terpentinöl, filtrirt und erhält durch nachheriges Abdampfen das reine Asphaltbraun, welches, in geringer Menge mit allen Farben gemischt, zu Schatten und Lasuren und auch zur Untermalung angewendet werden kann, ohne dass nachheriges Ab-

1) Technische Mittheil. f. Malerei 1885 S. 9.

sen zu fürchten ist, d. h. wenn es nur mässig und in dünner Lage angewendet wird. Wird anderen Farben zu viel davon zugemischt, oder es zu dick aufgetragen, dann macht auch das reine Asphaltbraun als Harzfarbe bemerkbar, indem jede Harzfarbe in grossen Mengen mit kleineren Mengen Oelfarbe schwer verbindet. Umgekehrt jedoch bindet sich eine geringe Menge Harzfarbe mit viel Oelfarbe sehr leicht sofort und, wenn es sich um das reine Asphaltbraun handelt, wird von keiner der erwähnten Uebelstände sich zeigen; nur ist bei einer zu hellen Farbe gemischt mit grossen Mengen, genannter Eigenschaft Harzfarben wegen, ein punktförmiges Ausscheiden zu fürchten und ein zu dicker Auftrag für sich kann durch das Eintrocknen der Masse nicht anders als nachträglich dunkler werden.

IV. Gruppe.

Glas, Thon, Cement, Mörtel und künstliche Steine.

A. Glasfabrikation.

Glas wird in einem, vor mehr als 2000 Jahren geschriebenen chinesischen Buche bereits besprochen ¹⁾.

Die orientalische Glasindustrie während des Mittelalters bespricht C. Friedrich ²⁾.

Die Berechnung der Glassätze bespricht E. Tschuschner. Fasst man in der Analyse eines Glases den Gehalt an Alkalien, an Erden und an Kieselsäure, in Aequivalenten ausgedrückt, zusammen, den ersten ganz allgemein mit AO, den zweiten mit EO und den dritten mit SiO₂ bezeichnend, so wird man für die Zusammensetzung des Glases die Formel erhalten: $x \text{ AO} + y \text{ EO} + z \text{ SiO}_2$, worin die Coefficienten x, y, z innerhalb gewisser, durch die an die Beschaffenheit des Glases gemachten Anforderungen bestimmter Grenzen veränderliche Zahlen sind. Für die Normalzusammensetzung würden diese Coefficienten die Werte $x = y = 1, z = 6 = 3(x + y)$ annehmen. Die Formel $z = 3(x + y)$ für die Bestimmung der einem Glase bei einem gewissen Gehalte an Alkalien und Erden zuzusetzenden Kieselsäure bleibt aber nur richtig, wenn $x = y$, d. h., wenn das Glas gleiche Aequivalente Alkalien und Erden enthält, während sie für z grösser oder kleiner als y Werthe liefern, welche von den durch die Analyse ermittelten mehr oder weniger abweichen. Für die von R. Weber (vgl. J. 1879. 530) analysirten künstlichen Gläser würde z. B. sein:

1) Sprechsaal 1885 S. 661.

2) Sprechsaal 1885 S. 181.

3) Dingl. polyt. Journ. 256 S. 75.

nr. der analyse	x	y	$3(x+y)$	x	$3\left(\frac{x^2}{y} + y\right)$
32	0,6	1	4,8	4,0	4,1
33	0,6	1	4,8	4,2	4,1
34	0,88	1	5,64	5,3	4,8
35	0,9	1	5,7	5,3	5,4
36	0,9	1	5,7	5,2	5,4
37	0,6	1	4,8	4,4	4,1
38	0,6	1	4,8	3,8	4,1
39	2,0	1	9,0	12,5	15,0
40	1,5	1	7,5	9,6	9,75
42	1,5	1	7,5	8,8	9,75
43	0,85	1	5,55	5,20	5,20
47	0,33	1	3,99	3,5	3,33

Vergleicht man nun die in der 4. Spalte dieser Tabelle enthaltenen berechneten Werthe $3(x+y)$ mit den durch die Analysen ermittelten Werthen von x in der 5. Spalte, so findet man jene bei geringem Alkaligehalte zu hoch, bei hohem Alkaligehalte hingegen zu niedrig. Lässt man aber in der Grösse $3(x+y)$ den Summanden x im Verhältnisse des Alkaligehaltes wachsen und im Verhältnisse des Kalkgehaltes vermindern, multiplicirt man denselben mit x und dividirt durch y , so erhält man die Werthe der letzten Spalte obiger Tabelle, welche sich im Allgemeinen weit besser an die x -Werthe der Analysen anschliessen.

Man wird somit die Normalformel für die Zusammensetzung der Gläser schreiben können: $x \text{ AO} + y \text{ EO} + 3\left(\frac{x^2}{y} + y\right) \text{ SiO}_2$, wozu wir noch aus

Weber'schen Analysen die Beschränkung abzuleiten vermögen, für $y = 1$ für Tafelglas x schwanken kann zwischen 0,6 und 1,0 böhmischen Krystall zwischen 1,5 und 2,0 bezieh. für Hohlglas zwischen 0,8 und 1,5. Hiernach würden sich für die Zusammensetzung Tafelglas etwa folgende Schemata aufstellen lassen ($R = K_2$ oder Na_2):

$0,6\text{RO} + 1\text{CaO}$	$4,1\text{SiO}_2$	(1)	$0,8\text{RO} + 1\text{CaO}$	$4,9\text{SiO}_2$	(3)
$0,7\text{RO} + 1\text{CaO}$	$4,5\text{SiO}_2$	(2)	$0,9\text{RO} + 1\text{CaO}$	$5,4\text{SiO}_2$	(4)
$1,0\text{RO} + 1\text{CaO}$	$6,0\text{SiO}_2$				(5)

Aus Formel (1) folgt sodann die Procentzusammensetzung des entstehenden:

Kali-Kalk-Glases				Natron-Kalk-Glases			
1 a				1 b			
$0,6 \times 47,1$	$= 28,26$	$= 15,7$	K_2O	$0,6 \times 31$	$= 18,6$	$= 11,0$	Na_2O
$1,0 \times 28,0$	$= 28,0$	$= 15,6$	CaO	$1,0 \times 28$	$= 28,0$	$= 16,5$	CaO
$4,1 \times 30,0$	$= 123,0$	$= 68,7$	SiO_2	$4,1 \times 30$	$= 123,0$	$= 72,5$	SiO_2
	<u>179,26</u>	<u>100,0</u>			<u>169,6</u>	<u>100,0</u>	

in gleicher Weise

2 a				2 b			
$0,7 \times 47,1$	$= 32,97$	$= 16,8$	K_2O	$0,7 \times 31,0$	$= 21,7$	$= 11,7$	Na_2O
$1,0 \times 28,0$	$= 28,00$	$= 14,3$	CaO	$1,0 \times 28,0$	$= 28,0$	$= 15,2$	CaO
$4,5 \times 30,0$	$= 135,00$	$= 68,9$	SiO_2	$4,5 \times 30,0$	$= 135,0$	$= 73,1$	SiO_2
	<u>195,97</u>	<u>100,0</u>			<u>184,7</u>	<u>100,0</u>	

3 a			3 b		
0,8	×	47,1 = 37,68 = 17,7 K ₂ O	0,8	×	31 = 24,8 = 12,4 Na ₂ O
1,0	×	28,0 = 28,00 = 13,2 CaO	1,0	×	28 = 28,0 = 14,0 CaO
4,9	×	30,0 = 147,00 = 69,1 SiO ₂	4,0	×	30 = 147,0 = 73,6 SiO ₂
<u>212,68</u> 100,0			<u>199,8</u> 100,0		
4 a			4 b		
0,9	×	47,1 = 42,39 = 18,2 K ₂ O	0,8	×	31 = 27,9 = 12,8 Na ₂ O
1,0	×	28,0 = 28,00 = 12,1 CaO	1,0	×	28 = 28,0 = 12,8 CaO
5,4	×	30,0 = 162,00 = 69,7 SiO ₂	5,4	×	30 = 162,0 = 74,4 SiO ₂
<u>232,39</u> 100,0			<u>217,9</u> 100,0		
5 a			5 b		
1,0	×	47,1 = 47,1 = 18,4 K ₂ O	1,0	×	31 = 31,0 = 13,0 Na ₂ O
1,0	×	28,0 = 28,0 = 11,0 CaO	1,0	×	28 = 28,0 = 11,7 CaO
6,0	×	30,0 = 180,0 = 70,6 SiO ₂	6,0	×	30 = 180,0 = 75,3 SiO ₂
<u>255,1</u> 100,0			<u>239,0</u> 100,0		

Bei gleicher Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse werden alle diese Gläser im Allgemeinen mit steigendem Alkaligehalt und abnehmendem Kalkgehalte leichtflüssiger werden, während sie gleichzeitig um so wohlfeiler sind, je mehr das Alkali in denselben zurücktritt. Stehen nun beispielsweise zur Fabrikation eines weissen Tafelglases ein Nievelsteiner Sand von 99 Proc. Kieselsäure, eine Ammoniasoda mit 98 Proc. kohlensaurem Natron, entsprechend einem Gehalt von 57,3 Proc. Natron, oder ein gereinigtes, calcinirtes Glaubersalz mit 96 Proc. Sulfat oder 42 Proc. Natron und endlich ein gemahlener Kalkspath von 97 Proc. kohlensaurem Kalk, d. h. mit 54,3 Proc. Kalk, zur Verfügung, gestattet ferner der Zustand des Ofens das Erschmelzen eines Glases mittlerer Schmelzbarkeit, so wird man entsprechend dem Schema 4 b für den Glassatz:

(12,8 × 100) : 57,3 = 22,3 Kilogrm. Soda oder 30 Kilogrm.
(12,8 × 100) : 54,3 = 23,6 " Kalkspath " 32 "
(74,4 × 100) : 99 = 74,2 " Sand " 100 "

zu nehmen haben. In gleicher Weise erhält man für die Verwendung von Sulfat:

(12,8 × 100) : 42 = 30,5 Kilogrm. Sulfat
(12,8 × 100) : 54,3 = 23,6 " Kalkspath
(74,4 × 100) : 99 = 74,2 " Sand

oder, ebenfalls auf 100 Sand bezogen und unter Beifügung der zur Reduction des Sulfates erforderlichen Kohle:

Sand	100
Sulfat	41
Kalkspath	42
Kohle	2,75

wozu dann noch als Entfärbemittel etwa 0,5 bis 1,0 Kilogrm. Arsenik kommt, der jedoch selbstverständlich erst nach der völligen Reduction des Sulfates in die Schmelze zu bringen ist, oder auch die entsprechende Menge Braunstein oder Nickeloxydul. Das man dem Gemenge bis zu 100 Proc. des Sandes Brocken zusetzen könne, sei nebensächlich bemerkt.

indessen sollte man bei gutem Glase nur aus demselben Gemenge selbst erschmolzene Abfälle verwenden, da solche von schwerer schmelzbarem Glase das Produkt nur zu leicht schlierig machen. — Ebenso wie hier die Rechnung für weisses Glas mittlerer Schmelzbarkeit durchgeführt wurde, wird man auch die Sätze für schwerer oder leichter schmelzbare, sowie für halbweisse Gläser bilden können. Man entscheide sich, je nach dem Zustande des Ofens, für das eine oder das andere Schema und stütze die weitere Rechnung auf die Analysen der jeweilig zur Verfügung stehenden Schmelzmaterialien, bei sogen. ordinären Qualitäten der letzteren auch die fremden Beimengungen berücksichtigend. — Für Guss-
spiegelglas verwendete man früher nothgedrungen an Alkali sehr reiche Gemenge, um bei der verhältnissmässig geringen Leistungsfähigkeit der alten Oefen ein recht flüssiges Glas für den Guss zu erhalten. Solche Gläser erkennen wir in Nr. 16, 17, 18 der Weber'schen Analysen; sie sind bei einem Aequivalentverhältniss von:

$$\begin{array}{l} \text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{Na}_2\text{O} \\ 14,3 : 1 : 3,5 \\ 16,0 : 1 : 4 \\ 19,8 : 1 : 4,7 \end{array}$$

sämmtlich über das Trisilicat hinaus silicirt und erblindeten dennoch an der Luft. Aehnlich verhält es sich mit einem älteren Glase von St. Gobain, welches nach der von Henrivaux mitgetheilten Analyse aus:

Kieselsäure	77,1 Proc.
Kalk	6,0
Natron	16,2
Eisenoxyd und Thonerde	0,7

bestand, entsprechend einem Aequivalentverhältnisse von 12,2 : 1,0 : 2,5. Nach der oben aufgestellten Normalformel würden diese vier Glassorten allerdings 39,7, 51,0, 68,9 bezieh. 21,7 Aeq. Kieselsäure erfordert haben. Neuere Gussspiegelgläser zeigen sehr grosse Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, z. B.:

	Glas von St. Gobain (Henrivaux)	Glas von Montluçon (Henrivaux)	Deutsches Glas (Henrivaux)	Glas von St. Gobain (Pelouze)	Glas von Aachen (Jäckel)
Kieselsäure	72,1	69,3	70,27	72,1	72,31
Kalk	15,7	15,8	15,86	15,5	14,96
Natron	12,2	13,4	13,66	12,4	11,42

und entsprechen dieselben bei einem Aequivalentverhältnisse von:

$$4,3 : 1 : 0,7 \quad 4,1 : 1 : 0,6 \quad 4,1 : 1 : 0,6 \quad 4,3 : 1 : 0,6 \quad 4,5 : 1 : 0,7$$

sehr gut der Normalformel, welche:

$$4,47 : 1 : 0,7 \quad 4,08 : 1 : 0,6 \quad 4,08 : 1 : 0,6 \quad 4,08 : 1 : 0,6 \quad 4,47 : 1 : 0,7$$

erfordert. — Auch unter den älteren Weisshohlgläsern finden sich häufig solche von grosser Basicität, bei gleichzeitig niedrigem Kalkgehalte, welcher letztere oft nicht die Hälfte, kaum ein Drittel des Alkaligehaltes beträgt. Doch hat die neuere Zeit auch in dieser Beziehung Fortschritte gemacht und gezeigt, dass auch zu Hohlglas an Kalk reiche Gemenge

sich nicht nur sehr wohl verarbeiten lassen, dass dieselben vielmehr in Bezug auf Bildsamkeit, Elasticität und hohen Glanz vor an Kalk ärmeren sich vortheilhaft auszeichnen und es sind daher heute Hohlgläser mit gleichen Aequivalenten Kalk und Alkali keine Seltenheit, ja, es überwiegt der erstere das letztere zuweilen nicht unbedeutend, in welchen Fällen dann wohl noch ein Theil des Natrons durch Kali ersetzt ist, um das Produkt weicher und schöner zu machen. Wie bereits oben bemerkt, wird man im Allgemeinen für das Verhältniss Kalk: Alkali die Grenzwerthe 1 : 0,8 und 1 : 1,6 festhalten können und es wird danach die Zusammensetzung des Glases selbst nach der Normalformel in Aequivalenten schwanken von 4,94 bis 9,75 Kieselsäure, von 1,00 bis 1,00 Kalk und von 0,80 bis 1,60 Alkali, entsprechend einer Procentzusammensetzung für:

Natronglas		Kaliglas	
Kieselsäure . . .	74 bis 79,5 Proc.	Kieselsäure . . .	69,5 bis 74,8 Proc.
Kalk	14 7,6	Kalk	13,0 7,2
Natron	12 12,9	Kali	17,5 18,0

während andererseits für Schleifglas (Krystall) das Verhältniss Kalk zu Alkali selbst auf 1 : 2 herabgeht, so dass sich eine Zusammensetzung:

	in Aequivalent	in Procent
Kieselsäure	15	78,6
Kalk	1	5,0
Alkali	2	16,4

ergibt, während das Trisilicat in diesem Falle nur 9 Aeq. Kieselsäure erfordern würde. — Endlich erhellt auch aus zahlreichen Analysen brauchbarer Bleikrystallgläser die Anwendbarkeit der Normalformel auf diese eigenartige Glasgattung. So enthielt z. B.:

	Flintglas (Weber)	Franz. Krystall (Benrath)	Engl. Krystall (Berthier)	Engl. Krystall (Faraday)
Kieselsäure	45,42	48,1	51,4	55,13
Bleioxyd	47,06	38,0	37,4	31,20
Kalk	—	0,6	—	—
Kali	6,80	12,5	9,4	13,51
Eisenoxyd u. Thonerde	0,82	0,5	2,0	—
Magnesia	0,36	—	—	—
	100,46	99,7	100,2	99,84

oder in Aequivalenten ausgedrückt:

Kieselsäure	3,5	4,7	5,1	6,5
Bleioxyd	1,0	1,0	1,0	1,0
Kali	0,33	0,8	0,7	1,0

während die Formel verlangen würde:

Kieselsäure	3,3	4,9	4,57	6,0
Bleioxyd	1,0	1,0	1,0	1,0
Kali	0,3	0,8	0,7	1,0

Wenn aber im Widerspruche hiermit einerseits eine grosse Anzahl von Krystallen weit höher silicirt ist, z. B.:

	Krystallglas (Weber Nr. 44)	Krystall von Connéche (Berthier)		Krystall v. Lon- don (Berthier)
Kieselsäure	53,70	56,0	61,0	59,2
Bleioxyd	37,02	34,4	33,0	28,2
Kali	7,36	6,6	6,0	9,0
Natron	0,70	—	—	—
Eisenoxyd u. Thonerde	1,12	1,0	—	1,4

deren Aequivalentverhältniss sich zu:

$$5,3:1:0,5 \quad 6,0:1:0,4 \quad 6,7:1:0,4 \quad 7,9:1:0,8$$

berechnet, während die Formel verlangen würde:

$$3,75:1:0,5 \quad 3,48:1:0,4 \quad 3,36:1:0,4 \quad 5:1:0,8,$$

andererseits aber die von Weber analysirten Flintgläser Nr. 48 und 49 entsprechend dem Aequivalentverhältnisse:

$$2,9 : 1 : 0,3 \text{ und } 1,9 : 1 : 0,1$$

anstatt:

$$3,37:1:0,3 \text{ und } 3,0:1:0,1$$

enthielten, so beweisen jene nur, dass die Leichtflüssigkeit des kiesel-sauren Bleioxydes, welches noch als Trisilicat für sich allein zu völlig durchsichtigem Glase schmilzt, den Bleikrystall höher zu siliciren ge-stattet als die Alkalikalkgläser, während diese als optische Gläser weniger mit Rücksicht auf Dauerhaftigkeit, als auf grosses Brechungsvermögen zusammengesetzt erscheinen, durch die von Weber festgestellten Mängel aber ihre fehlerhafte Zusammensetzung erkennen lassen. Dahingegen nähern sich die Halbkrystalle, bei denen aus Billigkeitsrücksichten ein Theil des Bleioxydes durch Kalk oder Baryt oder gleichzeitig durch beide ersetzt wurde, wieder mehr der Normalformel, obgleich auch die-selben in Folge des Bleioxydgehaltes immerhin noch hoch silicirt er-scheinen. Das Bemühen, möglichst hochsilicirte Krystalle zu erzeugen, erscheint nicht nur durch das Streben nach grösserer Widerstandsfähig-keit und Wohlfeilheit gerechtfertigt; man trachtete auch, wenn gleich-zeitig bei verringertem Bleioxydgehalte das Kali vermehrt wurde, ziel-bewusst nach reinerer Farbe des Produktes, da stark bleihaltige Gläser nur zu gern ins Gelbliche stechen. Zu berücksichtigen bleibt indessen stets, dass solche härtere Sorten mit Erfolg nur da erzeugt werden können, wo Holz- oder Gasfeuerung das Schmelzen in offenen Häfen ermöglicht, während in geschlossenen Häfen, der weniger energischen Einwirkung der Wärme wegen, leichtflüssigere Gemenge zu verwenden sind. Selbstverständlich nimmt aber auch gleichzeitig mit dem Blei-oxydgehalte das Eigengewicht, der Glanz, das Lichtbrechungsvermögen und das Zerstreuungsvermögen ab und das Produkt nähert sich in seinen Eigenschaften mehr und mehr dem geringen Halbkrystalle. Das Gemenge selbst der angeführten normal zusammengesetzten Sorten würde bei Ver-wendung einer calcinirten 90procentigen Potasche erfordern:

Sand	100	100	100	100
Mennige	108	81	74	58
Potasche	24	43	35	40

während für die härteren Krystalle sich nachstehende Sätze ergeben:

Sand	100	100	100	100
Mennige	73	63	56	48
Potasche	24	17	15	26

für die ganz weichen optischen Gläser aber dieselben sich zu :

Sand	100	100
Mennige	130	200
Potasche	26	14

berechnen, von welchen letzteren jedoch der 1. Satz ein Glas gibt, welches zum Beschlagen neigt, während das aus dem 2. Satze erscheinende Glas an frischen Schlißflächen schon nach kurzer Zeit regenbogenfarbige Beschläge zeigt. Von den zuerst aufgeführten mittleren Sätzen liefert hingegen namentlich der erstere ein unveränderliches Flintglas — Nicht anwendbar ist die Normalformel für die Zusammensetzung des grünen Flaschenglases. Die Rücksicht auf die Billigkeit der Waare gebietet vor allem Sparsamkeit in der Verwendung der theueren Alkalien und sind aus diesem Grunde alle Grüngläser verhältnissmässig sehr arm an jenen. Ist daher das Flaschenglas vorwiegend als ein Kalisilicat zu betrachten, zu welchem wegen der Unreinheit der Rohstoffe noch genug nicht unbedeutende Mengen von Thonerde- und Magnesiasilicat sich gesellen, so darf es nicht auffallen, wenn die Silicirungsstufe dieser Gläser beträchtlich hinter der normalen zurückbleibt. Denn wenn bei dem sehr geringen Alkaligehalte die Widerstandsfähigkeit der Grüngläser schon gesichert ist, sobald dieselben einem Bisilicate entsprechenden zusammengesetzt sind, so verbietet sich eine Vermehrung des Kieselsäuregehaltes um so mehr, als die erwähnten Beimengungen das Glas so strengflüssig machen würden, dass seine Erzeugung und Verarbeitung in unseren Oefen kaum noch ausführbar sein würde. Sieht sich der Flaschenfabrikant doch schon veranlasst, einen sonst so unliebsamen Gast, das Eisen, unter Umständen als Flussmittel freudig zu begrüßen und doch hat er nur zu oft mit Entglasungserscheinungen zu kämpfen. — Nach Henrivaux (Le verre et le cristal 1883 S. 29) besaßen französische Flaschen neuester Erzeugung folgende Zusammensetzung:

	Cognac	Bordeaux	Champagne
Kieselsäure	62,54	61,75	61,90
Thonerde	4,42	7,10	4,44
Eisenoxyd	1,34	2,70	1,85
Kalk	20,47	19,60	17,95
Magnesia	5,41	4,55	6,18
Natron	4,73	4,10	6,16
Manganoxyd	4,73	0,11	6,16
Kali	0,94	0,11	1,13
Schwefelsäure	0,10	0,09	0,17

wonach das Aequivalentverhältniss:

für das erste und zweite zu 2,0 : 1 : 0,1
für das dritte zu . . . 2,0 : 1 : 0,2

sich berechnet. — Sollte beispielsweise ein Gneis des sächsischen Erzgebirges von der Zusammensetzung (ausser 1,13 Proc. Titansäure):

Kieselsäure	64,17 Proc.
Thonerde	13,87
Eisenoxydul	6,40
Kalk	2,74
Magnesia	2,21
Kali und Natron	7,63
Wasser	1,01

zur Herstellung von Flaschenglas benutzt werden und ausserdem ein Sand von 95 Proc. Kieselsäure, 5 Proc. Eisenoxyd und 5 Proc. Thonerde, sowie ein Kalkstein von 91 Proc. kohlensaurem Kalk, 5 Proc. Kieselsäure und 4 Proc. Eisenoxyd und Thonerde zur Verfügung stehen, so würde man aus dem Satze: 100 Gneis, 70 Kalkstein, 60 Sand erhalten:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O	Summe
in 100 Gneis . . .	64,17	13,87	6,40	2,74	2,21	7,63	97,02
in 70 Kalkstein . .	3,00	2,40	—	35,70	—	—	41,10
in 60 Sand . . .	54,00	3,00	3,00	—	—	—	60,00
	121,17	19,27	9,40	38,44	2,21	7,63	198,12

wonach die Zusammensetzung des erhaltenen Flaschenglases zu:

	Procent	Aequivalent
Kieselsäure	61,2	= 2,04
Thonerde	9,6	= 0,18
Eisenoxyd	4,7	= 0,11
Kalk	19,4	= 0,69
Magnesia	1,1	= 0,05
Alkali	4,0	= 0,10

sich ergeben und somit rücksichtlich des Aequivalentverhältnisses derjenigen der oben angeführten Gläser von Cognac und Bordeaux vollkommen entsprechen würde. — Während also bei der Zusammensetzung der Grünglassätze lediglich die Bildung eines Bisilicates zu erstreben ist, wird man für alle übrigen Gläser mit x Aequivalenten Alkali und y Aequivalenten Erde den Kieselsäuregehalt z des Gemenges in Aequivalenten nach der Formel $z = 3 \left(\frac{x^2}{y} + y \right)$ bestimmen können.

Eine grosse Flaschenfabrik im nordöstlichen England verwendet ein Gemenge von 50 Th. Flusssand, 20 Th. Thonerde, 25 Th. Kalk und 5 Th. Mergel. Dasselbe wird in grossen gemauerten Behältern mit Meerwasser, welches zur Fluthzeit aufgepumpt wird, eingesumpft und nach vollständiger Durchtränkung und Sättigung zu den Frittöfen geschafft, deren vier an den Glasöfen angebaut sind. In diesen Frittöfen wird die Masse unter zeitweiliger Bearbeitung mit der Krücke ganz durchgeglüht und erst dann aus dem Ofen herausgeschafft und an den Mauern aufgehäuft, wenn es Zeit zum Einlegen ist; es dienen also die Salze des Meerwassers als natürlichste und billigste Flussmittel (vgl. J. 1884. 616). — Jeder Ofen hat 4 Hafen, von je 1000 Kilogrm. Fassung, die Schmelzen gehen glatt von statten und sind regelmässig in etwa 12 Stunden beendet. Das Glas ist dunkelgelb und gut zum Arbeiten; letzteres geht ungemein rasch, so dass jeden Tag der Woche eine Aus-

arbeit ermöglicht ist; an Sonn- und Festtagen wird nicht gearbeitet. Die Wagenladung von 10 Tonnen des zur Feuerung verwendeten Kohlen grieses kostet frei Hütte nur 20 Mark; dieser Kohlenabfall wird in einfachster Weise auf Planrosten verbrannt, denen die nöthige Verbrennungsluft durch ausgemauerte, gewölbte Gänge zugeführt wird. Die Roststangen sind, der Beschaffenheit der Kohle angemessen, mit lose gefügten Steinen überdeckt, durch welche Asche und Schlacke in dünnen Strahlen in den Keller fallen. Die Anlage umfasst 9 Glasöfen mit den zum Betriebe erforderlichen Kühl- und Temperöfen ¹⁾).

Die Glasmosaik scheint nach H. B. Benrath ²⁾ egyptisch-ursprunges zu sein. Auf seine Veranlassung hat nun H. Jacoby Mosaikwürfel aus der Sophienkirche in Konstantinopel untersucht:

	I	II	III
Kieselsäure	67,12	70,71	65,32
Thonerde	2,66	3,42	2,58
Eisenoxyd	1,39	3,26	1,13
Manganoxydul . . .	0,37	0,55	0,79
Bleioxyd	0,27	0,24	0,39
Kupferoxyd	—	1,26	—
Kobaltoxydul . . .	Spur	—	—
Kalk	8,37	7,26	8,18
Magnesia	0,97	1,05	1,44
Kali	1,26	0,70	0,71
Natron	17,59	11,55	18,96

I durchsichtig blauer Würfel von 8 Millim. Seitenlänge aus feinblasigem Glase, mit nach der Oberfläche zu liegenden feinen, weissen Einschlüssen ungeschmolzener Substanzen und einigen schwärzlichen Knötchen.

II drei scharfkantige Bruchstücke opak-rothen Glases, ziemlich unvollkommener Schmelzung, mit fettglänzendem Bruche.

III durchsichtige, blass weingelbe Würfel von je 0,5 Grm. Gewicht, schlecht geläutert, daher feinblasig, deren eine Seite mit Blattgold oder Silber unter einem Glasüberzuge belegt war. Gold wie Silber erwiesen sich als rein. Das sehr feine Metallplättchen liegt nahe der einen Würfelfläche und ist durch einen Glasüberzug geschützt.

Nach einer Angabe von Theophilus aus dem 12. Jahrhunderte wurden die durch Zersprengen von Glastafeln hergestellten Würfel mit Blattgold belegt, dann fein zerriebenes Glas mit einem weichen Pinsel auf das Gold aufgetragen und im Einbrennofen für Glasmalereien in die Schmelzen gebracht. Unzweifelhaft können die vorliegenden vergoldeten und versilberten Mosaikwürfel so gefertigt sein; doch bestätigen sie, dass wie dies schon anzunehmen war, nicht der einzelne Würfel, sondern aus der Tafel gesprengte grössere Stücke vergoldet und dann weiter zersprengt wurden; denn alle Kanten, auch die der deckenden Glasschicht, sind von bis 0,5 Milligrm. Stärke, sind scharf. Das sehr dünne Metallplättchen liegt dem Glase nicht glatt und wie polirt glänzend an, sondern zeigt unzählige Unebenheiten und Fältchen, so dass es unter der zersprengten und recht lauterem Glasdeckung den Glanz matten Goldes zeigt.

1) Sprechsaal 1884 S. 638.

2) Sprechsaal 1885 S. 258.

zeigt. Es haftet der Deckung fester an als der Unterlage und lässt sich mit ersterer leicht von letzterer absprennen. Dieses Verhalten erinnert an dasjenige ebenfalls unter Glasdeckung vergoldeter und versilberter Perlen, die in nordischen Gräberfunden recht häufig sind, bei denen aber deutlich zu erkennen ist, dass die Deckung des Metalles mittels eines dünnen bandartigen Glasstreifens geschehen, welcher umgeschlungen und aufgeschmolzen worden.

Frank¹⁾ bespricht die Technik der venetianischen Mosaik.

H. Schwarz²⁾ hat venetianische Mosaikgläser von Salviati untersucht. Anscheinend wurde der anfängliche Glasklumpen in eine vierkantige Form gebracht, welcher Querschnitt dann beim vorsichtigen Ausziehen erhalten blieb. Sämmtliche Glasflüsse sind undurchsichtig getrübt. Bei einigen wird die Trübung durch eingeschlossene Luftblasen bewirkt, bei den übrigen durch Antimonsäure oder Arsensäure, anscheinend in Verbindung mit Bleioxyd. Sämmtliche Gläser erscheinen in gebrochenen Farben. Vielleicht rührt dies daher, dass in Venedig vielfach ein hellgelblicher, Eisen haltiger Sand verschmolzen wird. In den beigegebenen Tabellen ist die Zusammensetzung der Glasflüsse, sowie Farbe und Ton derselben nach der bekannten internationalen Farbenskala von Radde³⁾ mit Nummer und Buchstaben (Farbe und Ton) angegeben. Man wird finden, dass die primären Farben seltener als die binären vorhanden sind und dass vor Allem die verschieden gefärbten Grau vielfach auftreten. — Bei Schmelzversuchen ist zu berücksichtigen, dass Arsen theilweise verflüchtigt wird, so dass mehr angewendet werden muss, als die Analyse verlangt. Da ferner die Versuche mit unmittelbarer Goldzugabe nicht die gewünschten Farben lieferten, so wurde ein Goldrubinglas hergestellt aus 60 Th. Quarz, 30 Th. Mennige, 12 Th. Potasche und 15,75 Th. Kalisalpeter nebst 0,15 Gold. Das erhaltene durchsichtige topasfarbene Glas färbte sich beim Erhitzen bis zum Erweichen prachtvoll rubinroth. Wurde dieses gepulverte Goldglas dem Satze Nr. 2, welcher mit Antimonsäure bereitet war, zugesetzt, so fiel das Glas nach dem Einschmelzen zwar durchscheinend weisslich aus, lieferte aber dann beim Anlaufen einen dem gewünschten nahekommenen Ton. Das mit Silber bereitete Glas erschien nach dem Einschmelzen weiss und opak; als aber Goldglas und Silberglas fein gepulvert vermischt und scharf eingeschmolzen wurden, erhielt man nach dem Einlaufen die verschiedenen fleischfarbenen und gelblichen Töne, wie sie Nr. 6 und 13 zeigen. Bei den rothbraunen Gläsern hielt es oft schwer, das sogen. Durchgehen, Grünlichwerden des Glases durch Kupferoxydbildung, zu vermeiden. In einem solchen Falle wurden statt Mennige Bleioxyd, statt Kalisalpeter Potasche angewendet, um die Oxydation während des Schmelzens hintanzuhalten. Das Kupfer wurde dann theils

1) Sitzungsber. d. Vereins f. Gewerbfl. 1885 S. 77.

2) Verhandl. d. Ver. zur Beförderung d. Gewerbfl. 1885 S. 270.

3) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 223 S. 536.

durch gefälltes Kupferoxydul, durch Kupferhammerschlag, durch sog. Ferret (Neri), zugeführt, welcher in einfachster Art erhalten wurde, indem 1 Mol. entwässerter Kupfervitriol und 3 Atome metallisches Kupfer (fein Kupferspäne) mit einander innig gemischt und in verschlossenem Tiegel stark geglüht wurden. Die Formel der Zersetzung ist dann $3\text{Cu} + \text{CuSO}_4 = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$. Auch der sogen. Kupferbrokat, d. h. eine Bronzefarbe, welche aus feiner Kupferschawine bereitet wird, liess sich als Glaszusatz benutzen. Etwaiges zugegebenes Eisen wurde als Hammer

Analyse	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂ . . .	51,74	48,80	40,70	46,95	38,30	52,68	50,55	44,61	46,70
Sb ₂ O ₃ . . .	7,91	13,47	10,52	1,42	—	—	8,82	7,65	10,41
As ₂ O ₃ . . .	—	—	1,96	9,96	8,03	7,84	0,56	—	1,09
PbO . . .	19,94	9,99	27,57	18,98	40,10	16,52	14,51	25,58	7,36
Cu ₂ O . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CuO . . .	—	—	—	—	—	—	1,66	—	0,87
CoO . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FeO . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃ . . .	0,70	0,70	0,92	0,63	1,82	0,30	2,10	2,93	2,38
MnO . . .	0,42	—	2,31	—	2,03	—	2,70	2,34	1,66
Mn ₂ O ₃ . . .	—	—	—	0,15	—	0,15	—	—	—
CaO . . .	4,42	11,85	3,57	3,80	1,24	4,50	4,40	3,76	5,30
MgO . . .	0,91	1,45	1,26	1,40	0,30	0,81	0,74	2,28	0,61
K ₂ O . . .	2,26	—	1,93	9,99	4,00	10,15	6,18	7,47	2,93
Na ₂ O . . .	12,83	13,12	6,16	5,43	3,94	4,69	7,99	3,02	10,56
Au . . [lust	—	—	—	Spur	—	Spur (Ag)	—	—	—
Bo ₂ O ₃ u. Ver-	—	—	3,10	1,29	—	2,40	—	—	—
Summe	101,13	100,52	100,00	100,00	99,80	100,00	100,21	99,64	99,87

Analyse	11	12	13	14	15	16	17	18	19
SiO ₂ . . .	53,60	58,00	51,13	63,15	42,53	44,20	61,30	51,80	49,28
Sb ₂ O ₃ . . .	10,73	5,47	—	1,36	7,25	8,30	5,70	2,15	7,26
As ₂ O ₃ . . .	0,75	2,33	5,31	1,26	—	1,68	—	0,65	0,57
PbO . . .	7,80	6,74	32,63	5,78	32,21	10,30	3,65	13,96	17,86
Cu ₂ O . . .	—	—	—	—	—	5,29	0,38	(2,19 Cu) 2,47	(1,88 Cu) 3,11
CuO . . .	—	—	—	—	2,54	—	—	—	—
CoO . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FeO . . .	—	—	—	—	—	—	—	4,41	(3,75)
Fe ₂ O ₃ . . .	0,60	0,60	0,39	1,15	0,89	6,50	1,50	(4,90)	4,16
MnO . . .	—	—	—	—	—	0,97	—	0,90	0,40
Mn ₂ O ₃ . . .	0,51	Spur	Spur	0,55	0,22	—	2,43	—	(0,44)
CaO . . .	8,11	5,20	1,16	6,10	2,72	7,75	6,45	5,00	5,55
MgO . . .	0,50	0,38	—	0,86	0,52	0,65	0,65	0,56	0,12
K ₂ O . . .	3,80	9,96	6,94	5,16	2,75	3,90	12,45	12,45	3,39
Na ₂ O . . .	10,76	9,29	3,02	14,15	8,88	7,53	5,49	5,49	8,09
Au . . [lust	0,10	0,10	+ Ag Spur	—	—	—	—	—	—
Bo ₂ O ₃ u. Ver-	2,84	1,93	—	—	—	2,93	—	—	1,21
Summe	100,00	100,00	100,58	99,52	100,51	100,00	99,38	99,93	100,00

Yse	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
.	52.38	47,04	57,20	50,20	49,90	52,08	52,40	52,20	50,30	58,59
.	5,46	7,22	3,55	7,04	3,75	3,15	5,26	5,89	3,10	3,52
.	—	1,36	0,66	1,87	1,12	4,29	2,35	0,56	Spur	—
.	18,29	12,07	5,95	5,22	21,45	9,53	4,04	5,37	3,83	2,81
.	—	(5,40 Cu), 6,08	2,25	—	—	0,22	—	—	—	—
.	—	—	(2,51)	2,28	0,67	—	0,10	0,31	—	—
.	0,46	—	0,51	Spur	0,91	0,09	0,15	0,36	0,008	Spur
.	—	5,67	—	—	1,12	—	—	—	—	2,41
.	0,65	(6,30)	0,90	1,00	(1,24)	0,76	1,60	1,55	0,82	—
.	—	1,10	4,49	—	1,59	—	—	—	—	4,91
.	Spur	—	(5,02)	9,83	(1,77)	5,28	11,50	11,45	1,25	—
.	2,55	7,60	7,64	7,40	5,50	4,97	7,61	7,30	8,00	7,41
.	0,22	0,56	1,12	2,09	1,26	0,86	0,86	1,98	0,96	3,65
.	15,70	4,60	5,26	5,18	8,25	9,59	1,41	4,90	11,76	4,92
.	2,03	6,63	9,39	8,62	4,50	8,57	11,89	8,54	20,47	11,43
lust	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ver-	2,26	—	—	—	—	—	—	—	—	—
mm	100,00	99,93	98,92	100,83	100,02	99,39	99,17	100,41	100,48	99,65

ler yse	Farben- skala	Farbe
	Nr. 7 r	Chromgelb
	31 r	Neutralgrau, zu Weiss abgeschwächt
	6 t	Orange, zweiter Uebergang zu Chromgelb
	29 t	Carmin
	31 t	Neutralgrau
	1 r	Zinnober
	36 q	Gelbgrüngrau
	35 p	Gelbgrau
	36 p	Gelbgrüngrau
	20 o	Blau
	23 n	—
	27 n	Purpur, zweiter Uebergang nach Carmin
	32 n	Zinnobergrau
	42 n	Carmingrau
	14 e	Wiesengrün, erster Uebergang zu Blaugrün
	24 k	Violett, zweiter Uebergang zu Purpur
	41 i	Purpurgrau
	4 h	Orange
	33—34 h	Braun-Orangegrau
	4 g	Orange
	19 g	Blau
	32 g	Zinnobergrau
	20 f	Blau
	37 f	Grüngrau
	21 d	Blau, zweiter Uebergang nach Violett
	23 d	Violett, erster Uebergang zu Purpur
	26 b	Purpur
	28 b	Carmin-Schwarz
	30—40 o	—
	39 s	—

schlag zugefügt. Rothe Mosaikgläser enthalten verhältnissmässig viel Gold, etwa 0,1 Proc., während bei den durchsichtigen Rubingläsern nach früheren Beobachtungen 0,01 Proc. zur starken Rothfärbung genügt. Es blieb dann nur übrig, den Goldgehalt weiter zu steigern, indem man dem fertigen Goldglase bezieh. der noch zugesetzten Kieselsäure abgemessene Mengen Goldchloridlösung von bekanntem Gehalte zumischt, eintrocknete, zerrieb und zum schwachen Glühen erhitzte. Dabei tritt indessen leicht ein Lebrigwerden ein, wenn der Glassatz nachträglich eingeschmolzen wurde. — Alle diese Goldmosaikgläser zeigen sich, wenn sie heiss eingeschmolzen und gezogen werden, mehr oder weniger farblos und klar und nehmen ihre charakteristische Färbung erst durch das Anlaufenlassen, d. i. durch das Wiedererwärmen an, was am besten in einer zur lebhaften Rothglut erhitzten Abtreibmuffel geschieht. Wird das farblose Glas schwach angewärmt, so wird es roth durchsichtig wie Goldrubin. Ist nachträglich Goldvermehrung durch Goldchlorid angewendet worden, so wird das Glas braungelb lebrig, erscheint aber beim Durchsehen dunkel himmelblau. Ist Silber zugesetzt worden, so ist die Leberfarbe heller, die blaue Durchsichtigkeit entfällt. Wenn man aber das roth durchsichtige oder lebrig himmelblaue Glas weiter angewärmt wird, so trübt es sich durch weissliche Ausscheidungen und erhält die eigentlichen fleisch-, rosen- oder violettrothen Töne.

C. Marx und J. Wallensteiner¹⁾ haben die im Handel vorkommenden schön kupferigen Glasköpfe auf Stecknadeln untersucht:

Kieselsäure	45,29
Eisenoxyd und Thonerde . . .	1,50
Bleioxyd	37,04
Kalk	3,38
Magnesia	0,95
Natron	6,01
Kali	1,18
Manganoxydul	3,09
Kupferoxyd	2,76
Wismuthoxyd	0,082

Dem entsprechend wurden folgende zwei Glassätze zusammengestellt:

Feiner Quarzsand (Silbersand) . . .	45,0	—
Gewöhnliches Kalknatronglas . . .	—	24,5
Kieselguhr	—	28,5
Mennige	36,0	35,0
Soda (99proc.)	11,0	4,0
Kalisalpeter	2,0	2,25
Braunstein	3,25	3,0
Kupferoxyd	2,5	2,5
Salpetersaures Wismuth	0,25	0,25

Die gut gemengten Glassätze wurden in einem Thontiegel nicht eingeschmolzen, die geschmolzene Masse wurde durchgerührt und noch einmal

1) Gewerbebl. aus Württemberg 1885 S. 22.

Zeit im Flusse erhalten. Nach dem Erkalten war ein fast schwarzes, an den Kanten grünes, durchsichtiges Glas gewonnen, welches sich leicht in der Gebläselampe an Stahlnadeln zu kugeligen Knöpfen anschmelzen liess, die zunächst das dunkle Aussehen des Glasflusses hatten. Bringt man nun aber die geschmolzene Glasmasse, sobald sie nicht mehr roth glüht, in den inneren Theil der Gebläseflamme, so nimmt die Masse in wenigen Sekunden den glänzenden Kupferluster vom Aussehen des polirten Kupfers an.

O. Schott¹⁾ erhielt durch Zusammenschmelzen von

	I	II	III
Soda	30	100	—
Fluornatrium . . .	100	85	160
Kieselsäure . . .	370	330	320
Mennige	—	75	320

ein dicht milchweisses Glas. Die Trübung kann hier nur durch Fluornatrium bewirkt sein. Das Glas I würde durch einen Zusatz von Thonerde widerstandsfähig gegen atmosphärische Einflüsse werden.

Nach A. Tedesco in Mügeln bei Pirna i. S. (D. R. P. Nr. 31 112 und 33 425) werden zur Herstellung von Milchglas Alkalifluoride verwendet, wodurch namentlich erreicht werden soll, dass der Gehalt des Glassatzes an Thonerde besser zu regeln ist als bei Verwendung von Kryolith. Die Alkalifluoride sollen durch unvollständige Sättigung von kohlensauren oder ätzenden Alkalien und Eindampfen der alkalisch reagirenden Masse erhalten werden. Oder es werden Alkalialuminate mit Flusssäure bis zur Sättigung des Alkalis behandelt, so dass Thonerdehydrat ausfällt. Gewöhnlich verwendet man zu Milchglas ein Gemenge von 25 Th. Kryolith, 25 Th. Soda, 10 Th. Kreide und 170 Th. Sand. Hat man nun ein Natriumfluorid im Gehalte von 90 Proc. Fluorid und 10 Proc. Soda, so wird man mit nachstehendem Mischungsverhältnisse ein Glas von der gleichen Beschaffenheit erzielen wie mit obiger Kryolithmischung: 33 Th. Natriumfluorid von obiger Zusammensetzung, 5 Th. Soda, 15 Th. China Clay, 10 Th. Kreide, 156 Th. Sand. Der Zusatz von sogen. China Clay in dem angegebenen Verhältnisse hat lediglich den Zweck, bei diesem Beispiele ein dem Kryolithglase völlig gleiches Glas zu erzielen. In gleicher Weise wie zur Erzeugung des Emaille- oder Milchglases kann das Alkalifluorid zur Herstellung der Email dienen, mit welcher Metallgefässe glasirt werden sollen.

Kryolithglas untersuchte C. Weinreb²⁾ im Anschlusse an die Arbeiten von Benrath (vgl. J. 1869. 329). Ein österreichisches Kryolithglas enthielt:

1) Sprechsaal 1885 S. 386.

2) Dingl. polyt. Journ. 256 S. 361.

Kieselsäure	78,00
Thonerde	3,12
Eisenoxyd	Spur
Manganoxydul	Spur
Kalk	3,87
Natrium	9,46
Kali	4,35
Fluor	3,77
	<hr/>
	102,57
Sauerstoff entsprechend dem Fluor	— 1,59
	<hr/>
	100,98

Soll aus der Zusammensetzung des Glases die Zurichtung desselben berechnet werden, so muss von der Thonerde ausgegangen werden. In diese ohne Verlust in der Glasschmelze wieder zu finden ist. Der reine Kryolith (Al_2F_6 , 6NaF) enthält:

$$\begin{aligned} 13,0 \text{ Al} &= 24,34 \text{ Proc. } \text{Al}_2\text{O}_3 \\ 32,5 \text{ Na} &= 43,80 \text{ Proc. } \text{Na}_2\text{O} \\ 54,4 \text{ F} & \end{aligned}$$

Den 4,00 Th. Al_2O_3 des Glases würden 16,43 Th. Kryolith entsprechen; in dieser Kryolithmenge sind enthalten	8,94 Th. Fluor
Die Analyse ergab im Glase	4,83 ..
Es sind somit während des Schmelzens als SiF_4 entwichen . . .	<hr/> 4,11 Th. Fluor

Aus der Gleichung: $\text{SiO}_2 + 4\text{NaF} = \text{SiF}_4 + 2\text{Na}_2\text{O}$ ergibt sich, dass 3,24 Th. SiO_2 in Form SiF_4 sich verflüchtigen. Die angeführten 100 Th. SiO_2 der letzten Zusammenstellung der Analyse würden somit 103,24 Th. SiO_2 der ungeschmolzenen Glasmischung entsprechen. In der aus Al_2O_3 berechneten Kryolithmenge des Glassatzes wären enthalten 7,20 Th. Na_2O . Die Analyse ergab 12,12 .. In Form von Soda sind daher dem Glassatze zugefügt 4,92 Th. Na_2CO_3 , welche letztere 8,41 Th. Na_2CO_3 gleichwerthig sind.

$$\begin{aligned} 5,57 \text{ Th. } \text{K}_2\text{O} \text{ der Analyse entsprechen } 8,18 \text{ Th. } \text{H}_2\text{CO}_3 \\ 4,95 \text{ „ } \text{CaO} \text{ „ „ „ } 8,84 \text{ „ } \text{CaCO}_3. \end{aligned}$$

Der berechnete Glassatz würde also lauten:

SiO_2	103,24 Th. oder 100,00 Th.
$(\text{Al}_2\text{F}_6, 6\text{NaF})$	16,43 „ 15,91
Na_2CO_3	8,41 „ 8,13
K_2CO_3	8,18 „ 7,91
CaCO_3	8,84 „ 8,55

Diese Berechnung des Satzes aus der Analyse ist nur annähernd richtig, da ein Theil der Alkalien entsprechend der Temperatur des Glasofens sich verflüchtigt. — Um die Frage zu entscheiden, welcher Bestandtheil des Kryolithes das Opakwerden des Glases hervorruft, mussten synthetische Versuche angestellt werden und waren hierfür, da obige Analyse einen merklichen Fluorgehalt im Kryolithglase ergab, folgende drei möglichen Fälle ins Auge zu fassen: Die Bildung des Kryolithglases

wird hervorgerufen: 1) durch das Aluminium, 2) durch das Fluor, oder 3) durch das Fluor und Aluminium des Kryolithes. — Zur Darstellung eines Milchglases mittels Thonerde werden 3 Grm. eines Gemenges von 70 Th. SiO_2 , 11 Th. Al_2O_3 und 20 Th. Na_2O in einem Platintiegel durch 5 Stunden der Weissglut ausgesetzt. Es ergab sich ein krätziges, schwach durchsichtiges Glas, welches weder milchig-opak, noch opalisirend war und das Aussehen eines ungaren Glases hatte. Das obige Gemenge entspricht der von Benrath gefundenen Zusammensetzung eines aus 1 Th. Kryolith und 2 Th. Quarzsand geschmolzenen Milchglases. Der Schmelzversuch mit diesem Gemenge wurde bei verlängerter Dauer wiederholt und, trotzdem der Tiegel blauglühend war, gelang es nicht, ein homogenes Glas zu erhalten. Es wurden nun 3 Grm. eines etwas weicheren Gemenges, bestehend aus 60 Th. SiO_2 , 12 Th. Al_2O_3 und 28 Th. Na_2O wie im vorigen Versuche geschmolzen. Das erhaltene Glas war vollkommen wasserhell; es blieb auch wasserhell, als es abermals geschmolzen und langsam erkalten gelassen wurde. Daraus geht hervor, dass Thonerde kein Milchglas bildet. Die Mittheilung, wonach Natriumaluminat als Ersatz für Kryolith zur Erzeugung von Milchglas angewendet werde, dürfte auf eine falsche Nachricht zurückzuführen sein.

Zur Darstellung eines Milchglases mittels Fluornatrium wurden 5 Grm. eines Gemenges von 100 Th. SiO_2 , 20 Th. NaF , 10 Th. K_2CO_3 , 10 Th. Na_2CO_3 , 8 Th. CaCO_3 in einem Platintiegel geschmolzen. Es ergab sich ein vollständig wasserhelles Krystallglas. Es ist somit erwiesen, dass Fluor nicht im Stande ist, Glas opak zu machen. Obgleich das erhaltene Glas an Reinheit und Helligkeit dem schönsten böhmischen Krystall gleich, enthielt dasselbe 1,25 Proc. Fluor.

Zur Darstellung eines Milchglases mittels Thonerde und Fluornatrium wurden 5 Grm. eines Gemenges von 100 Th. SiO_2 , 20 Th. NaF , 8 Th. K_2CO_3 , 7 Th. Na_2CO_3 , 8 Th. CaCO_3 , 6 Th. $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ geschmolzen. Es wurde ein tadelloses Milchglas erhalten. Hiernach ist zweifellos dargethan, dass Fluor und Aluminium zur Bildung von Kryolithglas nothwendig sind. Es dürfte sich wahrscheinlich Aluminiumfluorid bilden, welches sich im geschmolzenen Glase löst und beim Erkalten des Glases gleich dem phosphorsauren Kalke sich im Zustande feinsten Vertheilung ausscheidet und das Glas milchig trübt. — Wenn sich die Milchglasfabrikation vom Kryolith befreien wollte, so müsste dieser ersetzt werden durch ein Thonerde haltiges und durch ein Fluor haltiges Mineral, und wären eisenfreie Feldspathe oder Kaoline der Billigkeit halber den künstlich erzeugten Thonerdepräparaten vorzuziehen. Der Flussspath kommt aber nur selten rein vor (in Derbyshire); zumeist ist derselbe mit Schwerspath, Eisen haltigem Mergel und Thon verunreinigt und wird daher ein mittels Flussspath geschmolzenes Milchglas mehr oder weniger einen Grünstich zeigen. Durch die zum Opakmachen nöthige Flussspathmenge gelangt zu viel Kalk ins Glas, wodurch es kurz wird und sich schwer verarbeiten lässt. Endlich schmilzt der Flussspath rascher

als die übrigen Bestandtheile des Gemenges, sickert theilweise durch das Gemenge bis auf den Boden des Hafens, so dass dieser angegriffen. oder sogar leak wird. Wenn sich auch diese Uebelstände theilweise beseitigen liessen, so dürfte es doch zweckmässiger sein, den Flussspath auf Fluornatrium zu verarbeiten und dieses im Vereine mit einem Thonerde haltigen Materiale anstatt des Kryolithes zur Erzeugung des Milchglases anzuwenden. — Soll Flussspath fabrikmässig in Alkalifluorid umgesetzt werden, so wird man denselben unter Zusatz von Sand mit Soda oder Potasche oder auch mit Sulfat und Kohle am besten in Drehöfen schmelzen. 4. Schmelze, welche aus Alkalifluorid, Alkalisilicat und überschüssigen Alkalicarbonat besteht, auslaugen und zur Trockne eindampfen. Nach der Gleichung: $\text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaF} + \text{CaCO}_3$ wären auf 78 Th. Calciumfluorid 106 Th. Natriumcarbonat erforderlich; in der Praxis wird jedoch ein Ueberschuss an Natrium- oder Kaliumcarbonat nöthig sein, zumal der Kieselsäurezusatz zu seiner Umsetzung in Alkalisilicat einen Theil des Alkalicarbonates aufbraucht. Man kann, wie aus der obigen Analyse des Kryolithglases ersichtlich ist, auf 78 Th. Calciumfluorid beiläufig 136 Th. Natriumcarbonat nehmen, ohne befürchten zu müssen ein zu weiches Glas zu erhalten. Wenn durch Versuche erwiesen wäre, dass eine verhältnissmässig kleinere Fluormenge als die der obigen Analyse und des daraus berechneten Glassatzes hinreichen würde, um das Glas genügend opak zu machen, könnte mit dem Natriumcarbonat weiter gegangen werden. Ist dagegen diese Fluormenge nöthig, so muss darauf verzichtet werden, den Flussspath möglichst vollständig aufzuschliessen.

Da sich nach Angabe der Compagnie générale du verre et du cristal trempés in Paris (D. R. P. Nr. 31 067) Opalglas schlecht härten lässt, so werden Glasgegenstände, die wie Opalglas undurchsichtig sein, jedoch gehärtet werden sollen, aus einer Innenschicht von Opalglas hergestellt und mit anderem Glas überfangen. Solche Gegenstände lassen sich härten, indem sie in einem Muffelofen erhitzt und dann in das Härtebad eingetaucht werden. In dem Muffelofen stehen Formen, die der Innen- und Aussenseite der Gegenstände entsprechen. Diese werden erst auf die eine Form und dann auf die andere Form gelegt; sie lassen sich ohne Gestaltsveränderung gleichmässig erhitzen.

Nach B. Kücken in Berlin (D. R. P. Nr. 32 424) lagert man in schichtenweise aufgetragenes Wasserglas körperliche Gegenstände ein und trägt so lange Wasserglas auf, bis der Körper die gewünschte Grösse erhält, umgibt denselben entweder ganz mit Glas oder theilweise mit Glas, theilweise mit einer Schicht von gefärbter Wasserglasmasse und schützt letztere durch einen Ueberzug von Cement oder von Lack, oder umgibt sie theilweise mit einem durchsichtigen Lacküberzug. Man stellt auch die Verzierung dadurch her, dass man körperliche Gebilde oder Malerei auf verschiedene gleich starke oder keilförmige Schichten des Wasserglaskörpers aufträgt.

l. Dralle¹⁾ macht Mittheilungen über Anlage und Betrieb Glasfabriken.

Eine Wannenanlage mit Gasheizung von F. W. Lür- (vgl. J. 1883. 596) ist bei Harbers, Schultze u. Comp. in Oldenburg, seit zwei Jahren unausgesetzt im Betriebe²⁾.

v. Steinäcker in Lauban (*D. R. P. Nr. 29 703) will Glas mit Wassergas heizen, die Luft nicht mittels Regeneratoren, sondern durch einen besonderen Heizapparat vorwärmen und durch Abkühlen von Zwischenwänden die Oefen in eine Anzahl Kammern, von denen nach Bedarf einzelne ausser Betrieb gesetzt werden können³⁾.

Bertrand in Sulzbach (*D. R. P. Nr. 29 770) empfiehlt eine ähnliche, vom Glasofen unabhängige Wanne, welche durch einen Schacht *w* (Fig. 183) zum Ofen geführt wird. Auf denselben befinden

Fig. 183.

gusseiserne Sandbüchsen *b* als Unterlage für die 3 verbundenen Wagen, auf welche die ganze Wanne mit Gewölbe u. s. w. aufgebaut ist. Nachdem die Wanne an richtiger Stelle ist, lässt man den Sand aus den Büchsen sich entleeren, wodurch die ganze Wanne sich auf die Rollen *M* aufsetzt und hierauf der entlastete Wagen leer zurück gefahren werden kann. Die Wanne wird dann mit dem Ofen durch die Schluss- und die Platten *v* fest verbunden. Das Gas tritt durch *G* und *e*, die Luft durch *A* und *e* ein, die Verbrennungsgase entweichen durch die anderen Regeneratoren *A*₁, *G*₁ in den Fuchs *K*.

Nach H. Schulze-Berge in Pittsburg (*D. R. P. Nr. 31 935) soll die Wanne in einen Schacht aus dem Schmelzraume in die Wanne fallende Lage gebracht werden, so dass sie der Wirkung heisser Verbrennungsgase ausgesetzt werden kann. Die mit einer Schnecke *a* (Fig. 184 u. 185 S. 578) eingeführte Glasmischung wird auf dem geneigten Boden *b* der Wirkung mehrerer Gebläseflammen *d*

¹⁾ Prakt. Maschinen-Constr. 1885 Nr. 2 bis 18

²⁾ Sprechsaal 1885 S. 669.

³⁾ Vgl. Dingl. polyt. Journ. 257 S. *369.

ausgesetzt; das geschmolzene Glas sammelt sich in einer tiefer gelegenen Mulde, wird hier nochmals dem Einflusse von mehreren Löthrohrflammen ausgesetzt, so dass etwa mitgerissene, halb geschmolzene, schwimmende Theile der Mischung, die hier von einem gekühlten Block *g* aufgehalten werden, vollends einschmelzen und unter dem Kühlblock als flüssiges Glas hergehen, welches dann von einem mit Wasser gekühlten Vorsprunge *f* in einen Schacht *B* herunter durch die heissen Gase fällt, deren

Fig. 184.

Fig. 185.

Wirkung durch die Flamme *h* verstärkt werden kann. Da das freie Fallen nur sehr kurze Zeit in Anspruch nimmt, so kann ein längeres Verweilen des Glases in dem Schachte und eine verminderte Fallgeschwindigkeit desselben durch Hindernisse hervorgerufen werden. Zu solchem Zwecke können mit dünnem Platinblech überdeckte Brücken oder Bogen aus feuerfestem Materiale oder gekühlte Röhren *i* in den Schachte derart angebracht werden, dass das fallende Glas aufgehalten wird. Die Röhren können mit Stoffen umkleidet sein, welche nicht nachtheilig auf das Glas einwirken, wie Platin oder perlenartig angewöhnte Stücke möglichst von Asche und Eisen freier Koks oder ausgeglühten Stücke Anthracit. Das in der Wanne *C* angesammelte Glas klärt sich in Folge seiner hohen Temperatur und Dünnsflüssigkeit leicht und kühlt sich langsam im vorderen Theile *k* der Wanne, dem Arbeitsherde, welcher durch eine gekühlte Zwischenwand *l* mit dem heissen Glase in Verbindung steht. In dem oberen Theile dieser Zwischenwand befindet sich ein Schieber *m*, welcher, wenn aufgezogen, die Verbrennungsgase auch in den Arbeitsherd treten lässt, um, wie bei kürzeren Arbeitspausen, nothwendig, das Glas auch in dem Vorherde warm erhalten zu können. Die Verbrennungsgase ziehen aus dem Schmelzraume *A* durch die

Schacht *B* und dann durch seitliche Kanäle *p* an der Wanne herunter in die Gewölbe *o* und werden bei *n* abgeführt.

Apparate zum Formen von Flaschenmundstücken wurden angegeben von J. Heinicke (*D. R. P. Nr. 30 804), F. Heye (*D. R. P. Nr. 33 396) und J. Eigel (D. R. P. Nr. 33 005).

A. Kuhlmann in Lerbeck bei Hausberge (*D. R. P. Nr. 29 570) will die Handarbeit in Glashütten dadurch vermindern, dass die fertigen Flaschen vom Glasofen durch geneigte Rinnen nach den Kühlöfen rollen.

Nach F. Heckert in Petersdorf (*D. R. P. Nr. 30 226) werden durchbrochene Metallgebilde oder Drahtgestelle, ferner einzeln oder in Reihen (Mustern) angeordnete Verzierungsmittel in die Glasform eingelegt und durch das Einblasen des Glases (durch Hervorquellen desselben in den Zwischen- oder Hohlräumen der Verzierungen) mit dem Glase verbunden bezieh. auf demselben fixirt. Die hervorgequollenen rundlichen Glasstellen können noch theilweise oder ganz durch Schleifen, Gravires u. dgl. bearbeitet werden. Die nicht zusammenhängenden Verzierungen werden auf passenden, beim Einblasen des Glases verbrennenden Papier-, Stoff- oder Canevasstreifen oder Gestellen befestigt und derart zusammenhängend in die Formen eingelegt, dass das eingeblasene Glas in direkte Berührung mit den Verzierungen kommt und diese angeschmolzen werden ¹⁾.

Die Herstellung von Uhrgläsern wird ausführlich besprochen. Die Fabrik von Portal in Dreibrunnen bei Saarbrunnen liefert täglich etwa 75 000 Stück ²⁾.

F. Siemens ³⁾ bespricht die Herstellung von Hartglas. Zunächst wird das Glas in gewöhnlicher Weise zu der erforderlichen Form und Grösse zugeschnitten und dann bis zu vollständiger Erweichung der strahlenden Wärme eines eigens construirten Ofens ausgesetzt. Sobald es den nöthigen Hitzegrad erreicht hat, kommt es zwischen kalte Metallplatten und wird dort mit einer nach der Dicke des Glases verschiedenen, aber in allen Fällen sehr bedeutenden Schnelligkeit abgekühlt. Das Erhitzen und Abkühlen von Tafelglas gewöhnlicher Stärke dauert etwa anderthalb Minuten, von denen die ganze für das Erhitzen, die halbe für das Abkühlen erfordert wird. Der Umstand, dass Glas in einer so kurzen Zeit erhitzt und wiederum abgekühlt werden kann, ohne zu zerreißen oder zu brechen, erklärt sich, soweit das Erhitzen in Betracht kommt, durch die völlig gleichmässige Temperatur im Ofen und dadurch, dass dessen Wärme lediglich durch Ausstrahlung wirkt, sonst bräche das Glas mit Bestimmtheit. Der Erfolg des Kühlverfahrens hängt von der gleichmässigen Temperatur sowohl des erhitzten Glases wie auch

1) In dieser Weise hergestellte Trinkbecher u. dgl. sind thatsächlich sehr schön; nicht minder die von derselben Glashütte hergestellten irisirenden Gläser. F.

2) Sprechsaal 1885 S. 305.

3) Engineering 39 S. 245; Sprechsaal 1885 S. 417.

der Metallplatten ab, zwischen welche es gebracht wird. Für die gut Qualität des gehärteten Glases ist es wesentlich, dass das Erhitzen, sowie das Abkühlen aufs Schnellste ausgeführt werden; ebenso ist es von hervorragender Wichtigkeit, dass das Glas bis zum äussersten Grade erhitzt wird, welcher es noch zulässt, dasselbe aus dem Ofen zu nehmen und zwischen die Platten zu bringen. Eine der zu überwindenden Hauptschwierigkeiten des Verfahrens bestand darin, eine geeignete Handhabung des erhitzten Glases mit Rücksicht darauf vorzukehren, dass es sich in beinahe geschmolzenem Zustande befindet und biegsam wie ein Stück Zeug ist. Der Grad, bis zu welchem das Glas erhitzt werden muss, ist hiernach ein weit höherer als im ersten Raume eines gewöhnlichen Kühllofens, und dasselbe kann bei der nothwendigen hohen Temperatur während des Härtprocesses ebensowohl gebogen und geformt, wie decorirt und emaillirt werden. — Im Verlaufe des sonst gebräuchlichen, gewöhnlichen Emaillirungsprocesses darf das Glas bei seiner Neigung, sich zu verziehen, nur einem verhältnissmässig niedrigen Hitzegrad ausgesetzt werden. Man benutzt dabei in der Regel Muffeln oder Retorten und die Temperatur nicht über die des Kühllofens hinausgeht, so ist der Erhitzungsprocess ein ungemein langsamer und das zu benutzende Email muss weich und leicht schmelzbar sein. Meist kommen Borax-Email zur Verwendung und auch diese können nicht so aufgeschmolzen werden, dass sie sich vollständig mit dem Glase verbinden. Wenn aber Glas während des Härtprocesses emaillirt wird, so muss bei dem erforderlichen so viel höheren Hitzgrade und bei der wesentlich schnelleren Wirkung der Hitze ein mehr strengflüssiges Email, ähnlich demjenigen für Porzellan angewandt werden. Während im ersteren Falle das Email vom Glase abgekratzt werden kann und dasselbe auch Säuren, ja selbst noch atmosphärischen Einflüssen nicht widersteht, so ist dagegen das Email auf Hartglas so unzerstörbar wie dieses selbst. Hieraus ergibt sich, dass das Härten ebenso das vollkommenste wie das bei Weitem billigste Emaillirverfahren bildet, weil dabei kein besonderer Erhitzungsprocess für letzteres nothwendig ist. — Die zu den Pressen dienenden Metallplatten oder Schablonen müssen derart vorgerichtet sein, dass sie je nach Erforderniss eine grössere oder geringere Abkühlung des Glases bewirken. Soll das Glas auf einen sehr hohen Härtegrad gebracht werden, so müssen die Platten starke Wärmeleiter, also beispielsweise von Kupfer sein und ganz unbedeckt bleiben; das Glas muss demgemäss auch sehr bedeutend erhitzt werden, widrigenfalls es während des Kühlens zerbricht. Wird ein geringerer Härtegrad erfordert, so genügt als mittelst guter Wärmeleiter Eisen, und das Glas wird weniger stark erhitzt. Werden die Eisenplatten mit Drahtgaze bedeckt, so kann ihre Kühlwirkung nach Bedarf eingeschränkt werden, so dass sich ein gewisser bestimmter Härtegrad erzielen lässt, ohne das Glas so stark zu erhitzen, dass seine Handhabung schwierig wird, oder sein Festsetzen auf der Bette des Ofens zu befürchten steht. Wünscht man einen noch geringeren Härtegrad, so kann man Asbestpapier oder auch Thonplatten

enden. — Halbgehärtetes Glas wird in der gleichen Art in den Ofen hergestellt, wie pressgehärtetes, und zwar auf dem Wege des Harttemperirens. Fertige Stücke, deren Gestaltung die Anwendung Pressen schwierig machen würde, wie etwa Flaschen u. dgl., werden in einem Grade erhitzt, welcher sie noch in ihrer Form erhält. Sie werden alsdann einzeln in eine Umhüllung von Eisenblech, so dass das ganze Stück ihre Wandungen nicht berührt. Dieselben werden zum Zweck mit kleinen, nach innen gehenden Stützen versehen, welche den zu härtenden Gegenstand an wenigen Punkten festhalten. Die Umhüllung mit dem erhitzten Glase darin kann dann in freier Luft gekühlt werden. Wo es zu grosse Schwierigkeiten bieten würde, das erhitzte Glas zu handhaben, kann dasselbe auch in kaltem Zustande in die Umhüllung gebracht werden und demnächst mit ihr auf die erforderliche Temperatur in den Ofen kommen. Das Verfahren des Harttemperirens lässt sich bei Gegenständen von ungefähr durchweg gleicher Wandstärke anwenden, wohingegen dasselbe beispielsweise für Flaschen mit dicken Wänden nicht anwendbar ist, da solche sowohl während des Erhitzens wie während des Abkühlens dem Reissen ausgesetzt sein würden. Die Festigkeit des halbgehärteten Glases ist etwa die dreifache des gewöhnlichen und es wird nicht so, wie dieses durch Temperaturwechsel angegriffen. — Das dritte Verfahren, und zwar dasjenige, welches Siemens als werthvollste hält, ist das Gießen von Hartglas. Dasselbe ist bisher noch nicht als ein Fabrikationsbetrieb eingeführt, doch haben die angeführten Versuche ein befriedigendes Resultat ergeben. Es sind Fussplatten, Walzen, Rollen, Schwellen für Pferde-Eisenbahnen und verschiedene ornamentale Arbeiten, Baluster und Candelaber, hergestellt worden. Das geschmolzene Glas wird in eiserne Formen gelassen; insofern gleicht das Verfahren demjenigen in einer Eisengiesserei, unterscheidet sich aber von demselben dadurch, dass an Stelle des Sandes für die Formen ein anderes Material zur Anwendung gelangt, und dass die Formen und ihr Inhalt miteinander erhitzt und gekühlt werden. Die als formbildendes Material gebrauchte Mischung muss derartig gewählt werden, dass sie eine Aufnahme und Leitungsfähigkeit für Wärme besitzt, welche der des Glases möglichst nahe kommt; das letztere wird dann, in die Form einen sozusagen homogenen Körper bildet, abkühlen, ohne zu reissen, selbst wenn die Abkühlung eine verhältnissmässig so schnelle ist, wie sie es bei der Herstellung von Hartglas durchaus sein muss. Das so gegossene Glas darf die mannigfaltigsten Formen und gleichmässige Stärke haben, wodurch sich das Gussverfahren als ein von den früher besprochenen völlig verschiedenes charakterisirt. Die Hauptsache ist, dass Form und Glas auf einen gleichmässigen Hitzegrad gebracht werden, der höher sein muss, als der für das pressgehärtete Glas erforderliche. Wenn die Erhitzung eine genügende ist, wird die Form aus dem Ofen genommen und kann im Freien gekühlt werden, in der Regel schnell genug geschieht, um das Glas auf den gewünschten Härtegrad zu bringen. Nach erfolgter Abkühlung wird die

Form geöffnet und das gegossene Stück herausgenommen (vergl. J. 1880. 474).

Das ohne äussere Veranlassung zuweilen vorkommende Zerbrechen von Glas ist namentlich bei Standflaschen mit Brom u. dgl. höchst unangenehm, wie F. Fischer¹⁾ mittheilt.

Nach V. Wartha²⁾ lösten sich beim Kochen von gepulvertem Glas mit Wasser 0,6 bis 14,4 Proc. Natron (vgl. J. 1884. 627).

C. H. Knoop in Dresden (*D. R. P. Nr. 29 694) beschreibt eine Vorrichtung um hohle Gegenstände innen durch Sandblasen zu mattiren, — E. L. Fabian in Radeberg (*D. R. P. Nr. 29 504) eine solche zum Versilbern der Lampenglocken.

Nach F. Heckert in Berlin (D. R. P. Nr. 31 574) wird Perlmosaik mit gelochten Perlen dadurch hergestellt, dass man das Mosaik zunächst als Perlstickerei ausführt, diese mit der Vorderseite entwedelt mit Kitt oder Email auf die zu verzierenden Gegenstände aufklebt und sodann bei Anwendung von Kitt nach Erhärten desselben das Gewebe und die Fäden der Stickerei wegsengt, bei Anwendung von Email durch Brennen die Perlen mittels des Emails anschmilzt und dabei das Gewebe und die Fäden der Stickerei verbrennt. Es sollen auf die Weise namentlich Glas- und Thonwaaren verziert werden können.

Nach A. H. Simpson in Nottingham (D. R. P. Nr. 31 841) wird das Glas mit einer aus Fluoresceïn und Collodium bestehenden Lösung überzogen und, wenn die erwähnte Schicht trocken ist, erhitzt. Es werden so besonders die Kugeln der elektrischen Glühlampen für den Bühnengebrauch gefärbt.

Zur Herstellung von Malereien auf Glas wird nach V. Blüthgen in Freienwalde a. d. O. (D. R. P. Nr. 30 075) das Glas zunächst mit Wassergaslösung behandelt; dann werden mit Essigsäure, Zucker und Farben versetzte Gelatinelösungen durch Aufgiessen oder mit dem Pinsel auf die betreffenden Felder gebracht. Durch den Zusatz von Essigsäure und Zucker verliert die Gelatine ihre Sprödigkeit. Nach dem Trocknen werden die Farbschichten mit Collodium überzogen, welchem durch Zusatz von Ricinusöl die Sprödigkeit genommen ist. Die Umrisse der einzelnen Felder und Strichschattirungen werden zweckmässig vor dem Auftragen der Farbschichten hergestellt.

Bis zu welchem Grade von Feinheit und Elasticität Glas versponnen werden könne, hat bekanntlich zuerst J. Brunfaut (vgl. J. 1872. 408) gezeigt, indem er seine Gespinnste in Verbindung mit Seide zu geköperten Kleiderstoffen verweben liess, von welchen letzteren ein Anzug einem Werthe von 2000 Mark und mehr entsprach. Diese Stoffe konnten ebenso wenig, als die aus Fädenbündeln geflochtenen Kragen, Schleifen, Spitzen, Besätze verschiedenster Art u. dgl. bei allem Glanze ihrer äusseren Erscheinung wegen der unleidlichen Wirkung der

1) Dingl. polyt. Journ. 256 S. 131.

2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 220.

beim Gebrauche solcher Gegenstände unvermeidlich sich ablösenden Fadensplitter auf die Haut keines dauernden Erfolges sich erfreuen und ist heute die Herstellung eines wolle- oder watteartigen, zu chemischen Zwecken dienenden Gebildes fast die einzige Verwendung des Glasgespinnstes, dessen Herstellung Tschuschner¹⁾ bespricht.

Zur Herstellung von Zellenschmelz (sogenanntes Email cloisonné) auf Porzellan werden in dem japanischen Dorfe, welches diesen Sommer in London ausgestellt war, die Metallfäden nach der Zeichnung gebogen und auf das unglasirte, aber fertig gebrannte Porzellan mit einem rasch trocknenden Kite angeheftet. Dann wird das Gefäss mit einem Schmelzflusse überstäubt oder derselbe wird mit einem Pinsel aufgetragen und in einer Muffel aufgeschmolzen. Das ganze Geheimniss der schwierigen Technik beruht neben der grossen Geschicklichkeit des Arbeiters auf der Zusammensetzung dieses Schmelzflusses; derselbe darf nicht flüssig ausschmelzen, sonst würden sich die feinen Drähte verschieben und die Zeichnung wäre verloren. Der Fluss muss daher nur anhaften und kitten und erscheint deshalb auch nicht glasig, sondern körnig und matt, d. h. ohne Glanz. Der kittende Fluss muss auch schwer schmelzbar sein; denn derselbe soll dem nun mehrmals nachfolgenden Emailfeuer widerstehen, ganz fest und unverändert in demselben bleiben. Dann werden die farbigen, weichflüssigen Glasflüsse fein gestossen, nicht mehlfein gerieben, mit Wasser angerührt und in die einzelnen Zellen eingetragen. Im Muffelfeuer schmilzt das Email nieder und die Zellen erscheinen nicht genügend gefüllt, weshalb das Nachfüllen und Einschmelzen 3 bis 6 Mal wiederholt wird. Steht dann nach dem letzten Muffelfeuer der Glasfluss mit rundlicher Erhebung in allen vielen Zellen von sehr verschiedener Grösse, so folgt die letzte Arbeit: das Schleifen und Poliren²⁾.

Auf der japanischen Ausstellung in Berlin bestrich der betreffende Arbeiter zur Herstellung von Zellenschmelz auf Kupfer eine Stelle der Platte mit einem Saft aus der Wurzel einer orchisartigen Pflanze. Der zur Bildung der Zellen nothwendige Draht ist dünn wie Papier und etwa 1 Millim. breit, und ist auf Bambusrollen aufgewickelt. Mit einer Zange knipst der Emailleur ein Stückchen Draht ab und formt dasselbe mit beispielloser Geschicklichkeit zu einem Herz u. dgl. von der Grösse einer Erbse. Diese Zelle legt er mittels desselben Instrumentes auf die bestrichene Stelle des Kupferrandes, wo sie sofort haftet. In dieser Weise fügt er Zelle neben Zelle, bis endlich ein fliegender Vogel u. dgl. entstanden ist. Ist der klebende Saft ausgetrocknet, so wird mit dem Pinsel von Neuem gestrichen und mit dem Auftrag der Zellen fortgefahren. Endlich ist die ganze Platte mit Zellen bedeckt und die Löthung beginnt. Mit einem pulverartigen Löthpulver wird die ge-

1) Dingl. polyt. Journ. 256 S. *316.

2) Sprechsaal 1885 S. 275; vgl. Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885 S. 578.

sammte Platte bestreut, worauf sie ins Muffelfeuer wandert. Binnen Kurzem sind alsdann sämtliche Stege mit der Platte durch Löthung unlöslich verbunden und das eigentliche Emailliren, das Eintragen und Einschmelzen des Glasflusses in die Zellen kann beginnen.

E. Warburg¹⁾ untersuchte die Elektrolyse des festen Glases.

Zur Herstellung von Wasserglas aus Melasse-Entzuckerungslaugen werden diese nach H. Propfe in Hildesheim (D. R. P. Nr. 30 193) mit zerkleinertem Torf versetzt und mit Sand vermischt, als feuchte Masse in den Schmelzofen gebracht und verschmolzen. Ist die Lauge concentrirt, so ist die Anwendung von Torf nicht nöthig. Die in der Lauge enthaltenen Kohlenstoffverbindungen werden dadurch oxydirt, dass eine verhältnissmässige Menge schwefelsaures, doppelt-schwefelsaures oder salpetersaures Alkali der Mischung zugesetzt wird (vgl. J. 1884. 842).

1) Annal. der Physik 21 S. 622.

B. Thonindustrie.

A. M. Weinberg¹⁾ bespricht die Kaolinlager im südwestlichen Russland.

	Sudilkowo weiss	Sudilkowo grau	Dombrowka weiss	Dombrowka grau
	Aufschliessbar durch Schwefelsäure.			
Kieselsäure	18,00	15,97	23,80	15,90
Thonerde	25,59	15,74	21,70	15,10
Eisenoxyd	Spuren	1,82	Spuren	1,87
	Unaufschliessbar durch Schwefelsäure.			
Kieselsäure	44,51	52,44	43,85	52,81
Thonerde	0,71	2,60	1,83	2,90
Kalk und Magnesia .	0,85	1,02	0,65	0,97
Alkalien	0,79	2,01	0,32	4,07
Glühverlust	9,49	8,32	7,70	6,32

Die Kaoline enthalten ziemlich viel Quarzsand.

Feuerbeständige plastische Thone aus Ober- und Niederschlesien untersuchte Kosmann²⁾. Bei Schönwitz an der Eisenbahn Breslau-Oppeln ist ein bis zu 10 Meter mächtiges Thonlager aufgeschlossen, welches sich über eine 25 Hektare grosse Fläche erstreckt. Bei 100° getrocknet, hatten Proben desselben folgende Zusammensetzung auf 100 Theile:

	I	II	III	IV	V
Kieselsäure löslich . .	33,76	34,95	27,74	37,09	21,19
Desgl. unlöslich . . .	27,91	25,08	41,81	19,19	57,71
Thonerde	25,32	26,21	20,83	32,99	14,74
Eisenoxydul	3,62	3,63	1,55	1,62	—
Kalk	Spur	—	—	—	—
Magnesia	0,46	0,35	0,23	0,32	—
Alkalien	2,40	2,10	2,14	1,42	—
Wasser	6,33	7,57	5,57	7,35	6,27

I: Bläulich bis grünlich weisser Thon aus dem nördlichen Theile des Thonlagers, 1,5 Meter unter der Tagesoberfläche und 0,5 Meter unter dem Eisensteinlager.

II: Rein weisser Thon von derselben Stelle, mit dem Bohrer aus 5 Meter Tiefe heraufgeholt.

III: Gelblich weisser Thon, 0,5 Meter von Tage unter leichter Sandbedeckung anstehend, aus dem südwestlichen Theile des Thonlagers.

IV: Hellblauer Thon, unweit letzterer Stelle, bei 7 Meter Tiefe erbohrt.

V: Weisser sandiger Thon, zu Tage stehend, aus dem nordwestlichen Theile des Thonlagers.

1) Dingl. polyt. Journ. 255 S. 480.

2) Thonindustriezeit. 1885 S. 3.

Diese jüngeren Tertiärthone bessern sich hiernach mit zunehmender Tiefe. Der frisch verarbeitete Thon zerfliesst auf der Feuerbrücke eines mit Generatorgasen geheizten Zinkdestillirofens, verhält sich aber feuerbeständig, wenn er gehörig ausgewittert ist. Thone von Beckern bei Striegau hatten folgende Zusammensetzung:

	Grauer Thon	Blauer Thon
Kieselsäure löslich	43,74	43,31
Desgl. unlöslich	6,97	5,88
Thonerde	34,64	36,50
Eisenoxydul	2,71	2,00
Manganoxydul	0,34	—
Kalk	Spur	0,63
Magnesia	0,24	0,85
Alkalien	1,47	1,22
Wasser (Glühverlust)	9,88	9,60

Dieselben entsprechen somit den in der Nähe vorkommenden bekannten Thonen von Saarau.

H. Seger¹⁾ berichtet über die Zusammensetzung Meissener Kaoline von Löthain-Kaschka (I) und Kemmlitz (II):

	I	II
Kieselsäure	51,39	54,66
Thonerde	35,44	31,87
Eisenoxyd	0,72	0,50
Kalk	—	—
Magnesia	0,75	0,88
Kali	0,80	0,89
Wasser und organische Substanz	11,23	11,58
Rationelle Analyse:		
Thonsubstanz ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)	89,09	80,84
Quarz	9,92	19,64
Feldspath	0,99	Spur

Im stärksten Porzellanfeuer gebrannt, blieben beide Kaoline fleckenrein mit mattem Bruche und noch stark saugender Oberfläche, ersterer rissfrei, letzterer zeigte dagegen durch die ganze Masse feine Sprünge. Bei Platinschmelzhitze geglüht, war die Probe des Löthainer Kaolins vollständig erhalten, nur etwas aufgebläht, dicht, aber mit matter Oberfläche in Bezug auf Schwerschmelzbarkeit den Zettlitzer Normalthon, welcher dasselbe Aeussere zeigte, nahezu erreichend. Der Kemmlitzer Kaolin war an den Kanten abgerundet, etwas mit Glasurrinde überzogen und niedergegangen. Beide Proben waren rein weiss und fleckenrein. — Aus den beiden Kaolinen wurde Porzellanmasse aus 55 Proc. Thonsubstanz, 23,5 Proc. Quarz und 21,5 Proc. Feldspath nach dem Muster der an der kgl. Porzellanmanufactur gebräuchlichen hergestellt, daraus Schälchen geformt und mit Porzellanglasur versehen gebrannt. Hiernach berechnet sich für Löthainer Kaolin:

1) Thonindustriezeit. 1885 S. 153.

	Thonsubstanz	Quarz	Feldspath
Löthainer Kaolin 61,7 enthaltend	55,0	6,1	0,6
Quarz . . . 17,4	—	17,4	—
Feldspath . . 20,9	—	—	20,9
Masse 100,0	55,0	23,5	21,5

für Kemmlitzer Kaolin:

	Thonsubstanz	Quarz	Feldspath
Kemmlitzer Kaolin 68,0 enthaltend	55,0	13,0	—
Quarz . . . 10,5	—	10,5	—
Feldspath . . 21,5	—	—	21,5
Masse 100,0	55,0	23,5	21,5

Die Masse aus Löthainer Kaolin formte sich gut und gab ein schönes Porzellan von gutem Durchschein; derselbe würde noch erhöht werden durch einen grösseren Quarz- und Feldspathgehalt, wie sie ja auch tatsächlich meist in der Industrie angewendet werden. Die Masse aus Kemmlitzer Kaolin zeigte sich sehr kurz, schwand stärker und wurde nicht so durchscheinend; dieselbe liess sich sehr schlecht formen und zeigte dabei grossen Bruch. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass sich diese Masse bei längerer feuchter Aufbewahrung günstiger verhalten wird. Jedenfalls dürfte sie sich besser zur Kapselfabrikation, als zur Herstellung von Porzellan verwenden lassen.

Neuerdings wird in Löthain bei Meissen der Thon bergmännisch mittels Schacht und Stollen gewonnen. Nach C. Bischof¹⁾ zeichnet sich derselbe durch hohes Bindevermögen und Feuerfestigkeit aus. Bei etwa 1000° brennt er sich rein weiss. Die chemische Zusammensetzung ist:

Thonerde	31,63	
Kieselsäure, chemisch gebunden . .	34,44	55,47
Kieselsäure, mechanisch beigemischt .	21,03	
Magnesia	0,25	1,48
Kalk	0,15	
Eisenoxyd	0,70	
Kali	0,38	
Schwefel	0,08	
Glühverlust	11,40	
	100,06	

Die Thone von Grossalmerode sind als feuerfest bekannt und werden namentlich zur Herstellung von Glasöfen, sogen. hessischen Schmelztiegeln u. dgl. verwendet. Am werthvollsten sind die fetten Thone, weil sie meist feuerfester sind als die an gleicher Fundstelle vorkommenden sandigen und weil sie grössere Zusätze von Chamotte und Sand vertragen, ohne ihre Bildsamkeit einzubüssen, und dadurch ihre Schwindung am meisten herabgemindert werden kann. Eine Schlämmung dieser Thone zur Fortschaffung des Sandes ist nach H. Seger²⁾ nicht angezeigt, da derselbe in so feiner Form vorhanden

1) Sprechsaal 1885 S. 323.

2) Thonindustriezeit. 1885 S. 475.

ist, dass er beim Schlämmen mit dem Thone fortgeht und in letzterem verbleibt. Die Thone liessen sich sämmtlich (bis auf den zur Herstellung von rothen Töpfergeschirren verwendeten unreinen Thon, welcher zur Erzeugung feuerfester Produkte wegen seines grossen Eisenoxydgehaltes sich nicht eignet) aufgeweicht durch ein Sieb von 900 Maschen auf 1 Quadratcentim. schlagen, ohne etwas Wesentliches von gröberen Theilen zurückzulassen. Es würde höchstens für die Herstellung von feinem Steingut ein Schlämmen nöthig sein, um die geringen Mengen von Wurzelresten daraus zu entfernen. Der im Thone enthaltene, aufs feinste verriebene Quarzsand beeinträchtigt die Feuerfestigkeit des Thones; einerseits macht er den Thon kurz und verhindert dadurch die Möglichkeit, viel Chamotte zuzusetzen; andererseits geht dieser feine Sand leichter als gröbere Körner eine Verbindung mit dem eigentlichen Thone ein und befördert dadurch den Fluss. Die viel feinsandiges Material enthaltenden Thone eignen sich aber besonders für die Herstellung von Steinzeugwaaren, weil sie bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur dicht werden, leichter sintern. Der Gehalt an feinem Quarzsande kann für diese Fabrikation bis zu 70 Proc. aufsteigen. — Die untersuchten Thone hatten die aus der nachstehenden Tabelle ersichtliche Zusammensetzung.

Nr.	Bezeichnung	Thonsubst. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Darin Fe_2O_3 statt Al_2O_3	Quarzsand	Feldspath
1	Fetter Thon von Gebr. Gundlach .	89,06	2,32	8,79	2,15
2	Magerer " " " " .	46,57	1,58	50,90	2,53
3	Desgl. " " " " .	48,51	—	51,40	
4	Desgl. " " " " .	55,66	1,10	43,22	1,12
5	Fetter Thon " " " " .	90,85	—	9,15	
6	Fetter Thon von H. Göbel	74,09	2,08	24,84	1,07
7	Desgl. " " " " " "	71,91	2,07	26,29	1,80
8	Thon von Göbel, früher fiscal. Grube	45,64	1,41	53,44	0,92
9	Töpferthon	62,11	5,64	37,89	

sammensetzung. Für die Herstellung feuerfester Thonwaaren eignen sich am besten die fetten Thone 1, 5, 6 und 7, weil sie am meisten Magungsmittel vertragen, während die minder fetten für Steinzeugfabrikation unter Anwendung von Salz für die Glasur geeignet sind. — Der grobe Quarzsand, welcher dem Thone für die Herstellung der in grossem Umfange von kleinen Töpfen hergestellten hessischen Schmelztiegel zugesetzt wird, enthält viel Eisenoxyd. Er würde durch Auswaschen von einem grossen Theile des Eisenoxydes befreit werden können und die Tiegel dadurch an Schwerschmelzbarkeit nur gewinnen. Die Thone nehmen beim Brennen bis zur Temperatur der Sinterung in Folge ihres Gehaltes an Eisenoxyd sämmtlich eine gelblichweisse Farbe an: sie würden sich deshalb zur Herstellung von feinen weissen Thonwaaren

(weisses Steingut und Porzellan) nicht eignen, wohl aber zur Herstellung eines schwach gelb gefärbten Steingutes. — Bei Herstellung von Steingutmassen aus 35 Proc. Thonsubstanz, 60 Th. Quarzpulver und 5 Th. Feldspath wurde der Quarzgehalt des Thones mit eingerechnet, der Feldspathgehalt aber als zu gering vernachlässigt. Um die Färbung nicht zu sehr hervortreten zu lassen, wurden 15 Proc. der Thonsubstanz durch Sennewitzer Kaolin (65 Proc. Thonsubstanz und 35 Proc. Quarzpulver) eingeführt:

	I	II
Geschlämmte Sennewitzer Erde . . .	21 Th.	21 Th.
Fetter Thon von Gundlach . . .	23	—
Gemahlener Quarzsand . . .	51	26
Feldspathpulver . . .	5	5
Magerer Thon von Gundlach . . .	—	48

Die Massen verhielten sich gleich und gaben einen nahezu weissen Scherben; ein gelber wurde erhalten aus:

Magerer Thon von Gundlach . . .	62,5 Th.
Glasursand von Steinberg . . .	37,5

Der Glasursand von Steinberg, welcher sich in der Nähe von Grossalmerode bei München findet, besteht aus:

Quarzpulver . . .	65,87 Proc.
Thonsubstanz . . .	20,03
Feldspath . . .	14,10

Diese Mischungen, welche vielfach an der chemisch-technischen Versuchsanstalt in Berlin für fast weisses und gelbes Steingut gebraucht worden sind, wovon die letztere noch benutzt wird, tragen eine Glasur rissefrei von der Zusammensetzung: Na_2O , BaO , $0,2\text{Al}_2\text{O}_3$, $5,6\text{SiO}_2$, B_2O_3 , welche hergestellt wird durch Einsmelzen von:

Schwerspath . . .	125 Th.
Calcinierte Soda . . .	26,5
Krystallisirter Borax . . .	95,5
Sand . . .	143,0
Holzkohle . . .	15,0

und Vermischen von 88 Th. des gepulverten Glasflusses mit 12 Th. Sennewitzer Kaolins.

Zum Aufschliessen der Silicate wird nach F. Stolba ¹⁾ das Silicat mit etwa 4 Th. kohlensaurem Natrium innig gemischt und in bekannter Art behandelt, bis es bei Glühhitze keine weitere Einwirkung erleidet. Alsdann überschichtet man die glühende Masse mit seinem halben bis gleichen Volumen vorher abgeknisterten Chlornatriums und erhitzt bei bedecktem Platintiegel, bis es ruhig fliesst. Sobald der Inhalt des Platintiegels eine dünnflüssige Masse darstellt, wird derselbe auf eine passende Unterlage entleert und, wenn hinreichend erkaltet, mit heissem Wasser gekocht. Die Masse zergeht bis auf die vorhandenen, im Wasser

1) Sitzungsber. d. böhm. Gesellsch. d. Wissenschaften v. 16. Oct. 1885.

unlöslichen Stoffe, ungemein rasch und wird hierauf in bekannter Art mit Salzsäure behandelt, zur Trockne abgedampft u. s. w.

P. Jochum¹⁾ untersuchte einige Thone.

Thon von Briesen bei Lettowitz in Mähren ist nach C. Bischof²⁾ reichlich bindend und erhält bei Platinschmelzhitze die Form vollkommen, so dass er zu den besten Hafenerden zu rechnen ist. Bei 1200° getrocknet, hat derselbe folgende Zusammensetzung:

Thonerde	39,62
Kieselsäure, chem. geb.	44,16
Quarz	0,47
Magnesia	0,10
Kalk	0,18
Eisenoxyd	0,62
Kali	1,18
Glühverlust (Wasser und Spur von Kohle)	13,49
	<hr/> 99,82

Verhalten feuerfester Steine gegen Salze. Auf der Generalversammlung des Vereins deutscher Fabriken feuerfester Produkte berichtete Otto³⁾ über die Zerstörung der Seitenwände eines Koks ofens durch den starken Kochsalzgehalt der Kohlenbeschickung. Auf einer Zeche in Westfalen zeigte sich bei neu erbauten Koksöfen bereits nach mehrmonatlichem Betriebe eine so starke Abnutzung der Seitenwände, dass der Kokskuchen nicht mehr gedrückt werden konnte und es war eine Erneuerung der Seitenwände nothwendig. Beim Abbruche der Seitenwände stellte es sich heraus, dass die inneren Züge derselben eine vollständige Kochsalzglasur hatten. Man kam dadurch auf den Gedanken, dass ein Kochsalzgehalt der Kohlen Ursache der Zerstörung sei. Eine vorgekommene Untersuchung der Seitenwandtheile der Koksöfen ergab in der That, dass der den Kohlen zunächst gelegene Theil der Steine bis zu 7 Proc. Natron enthielt. Weitere Prüfungen ergaben, dass das zum Waschen der Kohlen verwendete Grubenwasser einen so starken Kochsalzgehalt hatte, dass mit jeder Kohlenbeschickung bis zu 14 Kilogramm Kochsalz in den Ofen gekommen waren. Die Zerstörung war offenbar in der Weise vor sich gegangen, dass das Kochsalz sich bei Gegenwart von Wasser in Natron und Salzsäure zersetzt hatte. Das Natron verband sich mit den Silicaten der Steine und die Salzsäure entwich mit den übrigen Kohlengasen. In der That wies die Analyse einen bedeutenden Salzsäuregehalt der entweichenden Gase nach. In Folge der fortgesetzt neu beschickten Kochsalzmengen fand eine bedeutende Anreicherung der der Kohlenbeschickung zunächst liegenden Steintheile statt, diese wurden schliesslich so leichtflüssig, dass sie die in dem Ofen herrschende Temperatur nicht mehr aushielten, schmolzen und dadurch

1) Jochum: Die Bestimmung der technisch-wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Thone, wie Plasticität, Bindevermögen, Schwinden und Feuerbeständigkeit, nach Zahlen. Berlin 1885. In Commission bei J. Horowitz.

2) Sprechsaal 1885 S. 243.

3) Thonindustriezeit. 1885 S. 102.

die Wände rauh und uneben machten. Nachdem das Kochsalz als Ursache der Zerstörung erkannt war, wurde sofort bei der Wäsche der Gebrauch des Salz haltigen Wassers abgestellt und süßes Wasser verwendet. Bei den neu eingebauten Wänden hörte alsdann sofort jede Zerstörung auf. — Aehnliche Erscheinungen wurden auch auf anderen Kokereien beobachtet, so dass bei Kohlenwäschen auf den Salzgehalt des verwendeten Wassers Rücksicht zu nehmen ist.

Ein Brennofen für feuerfeste Produkte war mit Gasfeuerung und höchstmöglicher Wärmeausnutzung der abgehenden Feuergase versehen; während der Brand in völliger Weissglut vor sich ging, zogen die Gase in der Regel nur mit 110 bis 150° in den Schornstein. In der Sohle des Feuerkanales nahe am Schornsteine wurden saure wässerige Niederschläge in erheblichen Mengen angetroffen, welche in 1 Liter 5 Grm. Chlorwasserstoffsäure und 14 Grm. Schwefelsäure enthalten; beide Säuren stammten aus der verwendeten Steinkohle.

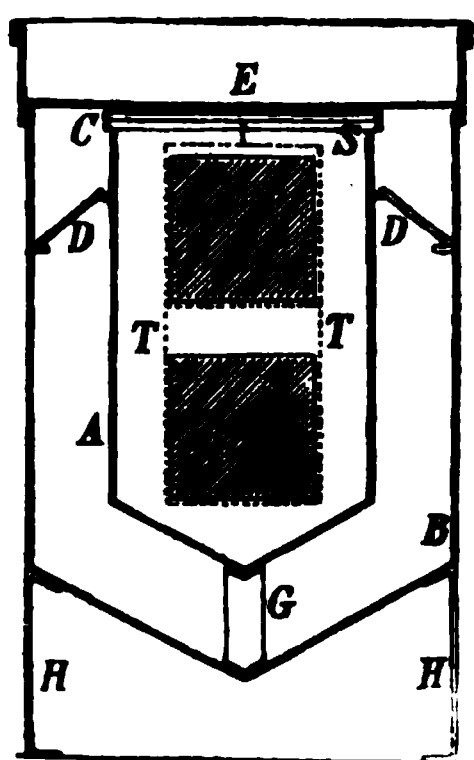
Zur Prüfung auf Wetterbeständigkeit der Ziegelsteine werden dieselben nach Böhme in der kgl. Prüfungsstation für Baumaterialien in Berlin: 1) im Wasserbade allmählich bis auf Siedehitze gebracht, einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten und durch Einwerfen in kaltes Wasser plötzlich abgekühlt; 2) eine Stunde mit 15procentiger Kochsalzlösung gekocht und in dieser Zeit öfter plötzlich abgekühlt; 3) $\frac{1}{2}$ Stunde mit 5procentiger Natronlauge gekocht; 4) $\frac{1}{2}$ Stunde in derselben Lösung unter Zusatz von 1 Proc. Schwefelammonium gekocht; 5) $\frac{1}{2}$ Stunde mit einer 2 Proc. Eisenvitriol, 2 Proc. Kupfervitriol und 10 Proc. Kochsalz haltenden Lösung gekocht. Gute Probestücke bleiben bei diesen Behandlungen vollkommen unverändert, ohne einen Gewichtsverlust und ohne eine Gefügeveränderung zu erleiden. 6) Es werden ferner 6 andere Bruchstücke der Ziegel auf 75 Stunden in 3procentige Salzsäure und weitere 50 Stunden in 5procentige Salzsäure gelegt. Gute Probestücke bleiben auch hierbei unverändert, ein Gewichtsverlust findet nicht statt und ein Einfluss der Säure ist am Gefüge nicht zu erkennen. 7) Bei weiterer Behandlung der Bruchstücke dieses Materials mit reiner 4procentiger Salzsäure entsteht eine wasserklare Flüssigkeit, welche, mit Barytsalzen geprüft, die Gegenwart schwefelsaurer Salze — die Ursache von Auswitterungsprodukten — nicht erkennen lassen soll.

Besser ist es jedenfalls, die Steine dem Froste selbst auszusetzen. Bei einschlägigen Versuchen von A. Blümcke¹⁾ befanden sich je zwei der zu prüfenden Steine auf einem einfachen Drahtgestelle *T* (Fig. 186 S. 592), welches an der Stange *S* aufgehängt war, in dem cylindrischen, unten trichterförmig verlaufenden, durch Deckel *C* verschlossenen Blechgefässe *A*; letzteres befand sich in dem grösseren Gefässe *B* von der gleichen Form, so dass zwischen beiden ein Zwischenraum von 5 Centim. bestehen blieb, welcher mit einer Kältemischung ausgefüllt wurde. Das

1) Centralbl. d. Bauverwalt. 1885 S. 379.

innere Gefäss ruhte auf der Stütze *G* und wurde in seiner Lage durch die Drähte *D*, welche an entsprechenden Oesen befestigt waren, gehalten. Auf *B* sass das durch einen Deckel verschliessbare 5 Cent hohe Gefäss *E*, welches ebenfalls zur Aufnahme von Kältemischung diente. Die ganze Vorrichtung stand auf einem einfachen Gestelle. Die zu untersuchenden Steine wurden unter der Glocke einer Luftpumpe

Fig. 186.



vorher vollständig in Wasser getaucht. Nach dem Verweilen im Frostgefässe wurde der Würfel sofort wieder in die Wanne eingetaucht und in derselben mindestens 3 Stunden verbleiben lassen, um wieder auf die Zimmertemperatur zu gelangen. Unmittelbar nach dem Herausnehmen waren die Steine mit einer Reifschicht von Wasser überzogen; befanden sie sich also einige Zeit im Wasser, so war bei dem nachfolgenden Auftauen von frostbeständigen Material ein Loslösen von kleinen Theilchen bemerkbar. Bevor man die Steine zum nächsten Male dem Froste aussetzte, wurden alle Flächen mit einer Feder saubergerieben. Blümcke setzte jeden Würfel in ein Gefäss und liess ihn so lange immer wieder von Neuem gefrieren, bis deutlich sichtbare Spuren der Verwitterung auftraten, wie Risse, Sprünge, Abblättrungen, Loslösen von Ecken u. s. w. War ein Stein 10 mal dem Froste ausgesetzt worden, ohne dass diese sichtbaren Spuren sich zeigten, wurde die Menge der losgetrennten Masse nach Verdampfung des Wassers bestimmt und hierauf das Verfahren fortgesetzt, bis die Zerstörung begann. — Nach Blümcke ist ein Stein um so frostbeständiger, je geringer das Gewicht der Theilchen ist, welche es bei einer bestimmten Anzahl von Gefrierungen verliert. Er schlägt vor, eine Frostbeständigkeitsreihe aufzustellen, indem man für eine bestimmte Anzahl von Steinen die durchschnittlichen, durch den Frost verursachten Massenverluste bestimmt und dann den Verlust des neu zu untersuchenden Materials mit jenen vergleicht. Verfährt man in dieser Weise, so hat man seiner Ansicht nach nicht nöthig, bis zur sichtbar werdenden Zerstörung des Steines zu warten. Mit der Bestimmung des Frostbeständigkeitsgrades ist zugleich eine angenäherte Zeit gegeben, welche ein Stein bis zu seiner Verwitterung aushalten kann. Es lässt sich nämlich mit einer gewissen, allerdings rohen Annäherung bestimmen, wie oft ein Durchschnittswinter Frost und Thauwetter wechseln. Weiss man nun, wieviel Gefrierungen ein Stein aushält, bis er verwittert, so ist damit bekannt, wie viel Jahre er zu seiner sichtbar werdenden Verwitterung nöthig hat. Benutzt man vollständig durchtränkte Steine zur Prüfung, so wird sich die so ermittelte Zeit natürlich auf den allerungünstigsten Fall beziehen, der aber für die meisten Verwendungen die grösste Bedeutung haben dürfte (vgl. J. 1884. 689).

Von der Kommission zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden für Bau- und Constructionsmaterialien wurde in der Sitzung am 21. September d. J. in München u. a. folgender von H. Seger ausgearbeiteter Entwurf für die Untersuchung von Ziegeln angenommen.

Behufs Untersuchung der Ziegel sind einzufordern:

Für die Bestimmung der löslichen Salze sowie zur

Prüfung im Papin'schen Topfe	5 Steine gebrannt,
Zur Prüfung der Porosität und Frostbeständigkeit . . .	10 „ „
Zum Zerdrücken von ungefrorenen trockenen Steinen . .	10 „ „
Zur Bestimmung der Porosität der Oberfläche im Ver- gleiche zur Porosität der Masse	5 „ „
Zur Bestimmung von kohlensaurem Kalk, Schwefel- kies u. dgl.	2 „ roh.

Im Ganzen 30 gebrannte und 2 rohe Ziegelsteine.

A) Gehalt an löslichen Salzen und schädlichen Verunreinigungen des Thones: Es werden 5 Steine der Untersuchung auf das Vorhandensein löslicher Salze unterworfen und zwar sollen solche Steine dazu verwendet werden, die sich als die schwächst gebrannten charakterisiren. Von diesen werden nur Massentheile aus dem Innern zur Untersuchung gezogen. Zu dem Zwecke werden sie nach 3 Richtungen gespalten und von den je 8 Spaltstücken die nach dem Inneren gelegenen Ecken abgeschlagen. Dieselben werden gepulvert, bis Alles durch ein Sieb von 900 Maschen geht. Durch ein Sieb von 5000 Maschen wird der feine Staub abgesiebt und das zwischen dem 900- und 5000-Maschensieb Verbleibende untersucht. Es werden 25 Grm. mit 250 Kubikcentim. destillirtem Wasser ausgelaugt, unter ungefährem Ersatze des verdampfenden Wassers eine Stunde gekocht, filtrirt und ausgewaschen. Die Menge der vorhandenen löslichen Salze wird durch Verdampfen der Lösung und schwaches Glühen festgestellt. Die Menge der löslichen Salze ist in Procent vom Steingewichte anzugeben. In den vorhandenen Salzen soll der Schwefelsäure- und Chlorgehalt angegeben werden. Zu dem Zwecke wird die Salzmasse mittels Wasser und einiger Tropfen Salpetersäure in Lösung gebracht, das Chlor durch Silberlösung, die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt ausgefällt, gewogen und berechnet. — Es sollen nur solche Steine untersucht werden, welche noch nicht vom Wasser berührt worden sind. — Die Prüfung auf kohlensauren Kalk, Schwefelkies, Marienglas und ähnliche Stoffe soll in erster Linie am ungebrannten Thon vorgenommen werden, wozu zwei ungebrannte Ziegel einzuliefern sind. Dieselben werden im Wasser aufgeweicht und die groben Theile mittels Durchsieben durch ein Sieb von 400 Maschen auf 1 Quadratcentim. (etwa $\frac{1}{8}$ Millim. Maschenweite) ausgesondert. Der so gewonnene Sand ist durch die Lupe und durch Salzsäure auf seine mineralischen Bestandtheile zu prüfen. Finden sich darin Verunreinigungen von kohlensaurem Kalk, Schwefelkies, Marienglas u. dgl., so sind Steinstücke im Papin'schen Topfe auf etwaige Schädigung durch diese zu prüfen. Die Ziegel

werden im Papin'schen Topfe so aufgestellt, dass sie nicht vom Wasser berührt, sondern nur vom Wasserdampfe getroffen werden. Der Ueberdruck des Dampfes soll 0,25 Atm. betragen, die Zeitdauer des Versuches 3 Stunden. — Es sind in dieser Weise die Steinstücke zu verwenden, welche von der Prüfung auf lösliche Salze zurückbleiben. Etwaige Aufsplitterungen sind mittels der Lupe festzustellen.

B) Bestimmung der Porosität und Prüfung auf Frostbeständigkeit: Es werden 10 Steine zur Prüfung auf Porosität und Frostbeständigkeit bestimmt und zwar gleichfalls schwach gebrannte Steine. Die Steine werden zunächst auf ihre Aufnahme von Wasser geprüft. Sie werden auf einer eisernen Platte völlig ausgetrocknet, numerirt und gewogen. Darauf werden sie 24 Stunden in Wasser gelegt, so dass dieses höchstens bis zur Hälfte der Steindicke reicht, dann weitere 24 Stunden ganz mit Wasser bedeckt, oberflächlich abgetrocknet, gewogen und die durchschnittliche Wasseraufnahme bestimmt. — Das spezifische Gewicht des Steinmaterials ist zu bestimmen. — Die Porosität ist immer auf Raumtheile zu berechnen; doch ist daneben auch das Gewicht des aufgenommenen Wassers procentisch anzugeben. — Dieselben mit Wasser getränkten Steine sind auf ihre Frostbeständigkeit durch direktes Gefrierenlassen zu prüfen. Zu dem Zwecke werden sie in einen Eisschrank gelegt, welcher die Hervorbringung einer Temperatur von mindestens -15° gestattet und darin 4 Stunden gelassen. Darauf werden sie herausgenommen und in numerirten Blechkästen mittels Wasser von etwa 20° aufgethaut. Etwa sich ablösende Theile verbleiben bis zum Ende der ganzen Behandlung in diesem Kasten. Das Gefrierenlassen wird 10mal wiederholt, die abbröckelnden Theile getrocknet, gewogen und auf das Steingewicht bezogen. Nach dem Gefrierenlassen der Steine ist eine Druckprobe mit denselben vorzunehmen. Die Steine werden zu dem Zwecke getrocknet. Zur Vergleichung der Schwächung, welche die Steine durch das Gefrierenlassen erfahren, sind 10 weitere trockene Steine, die nicht einer Frostwirkung ausgesetzt waren, einer Druckprüfung zu unterwerfen. — Das Gefrierenlassen der Steine gibt keinen Anhalt für die absolute Frostbeständigkeit. Der Werth der Untersuchung ist nur ein relativer, weil sie nur erkennen lässt, welche Steine am leichtesten durch Frostwirkung zerstört werden können.

C) Prüfung der Porosität der Masse und ihr Verhältniss zur Porosität der Oberfläche: Die Prüfung wird folgendermaßen angestellt. Von den Steinen, an welchen die Oberflächenporosität festgestellt werden soll, wird auf der einen Hälfte durch Schleifen von 5 bis 10 Millim. Tiefe das Innere freigelegt. Darauf wird ein viereckiger Messingrahmen von 5 Centim. Kantenlänge und 1 Centim. Höhe auf die abgeschliffene Hälfte angelegt und aussen mit Wachs gedichtet. Ein ebensolcher Rahmen wird auf den nicht abgeschliffenen Theil aufgelegt und gedichtet. Mittels einer Pipette werden darauf 10 Kubikcentim. Wasser in die Rahmen eingefüllt und die Zeit bestimmt, innerhalb derer

das Wasser durch Aufsaugung verschwindet. Die Prüfung wird bei 5 Steinen vorgenommen ¹⁾.

R. Scheidhauer ²⁾ macht allgemeine Mittheilungen über feuerfeste Stoffe. — Michaelis ³⁾ bespricht die Druckprüfung der Ziegelsteine.

E. Böhme ⁴⁾ hat die Festigkeit verschiedener Thonrohre gegen inneren Druck bestimmt. Dieselbe betrug bei glasierten Muffen-Thonrohren von 16 Centim. Durchmesser und 20 Millim. Wandstärke aus den Dommnitz'schen Thonwerken 11,5 bis 18,5 Atm., bei Rohren von 30 Centim. Durchmesser und 33 Millim. Wandstärke 13 bis 18 Atm. Steingutgröhen von Fikentscher in Zwickau zersprangen bei 10 Centim. Durchmesser und 22 Millim. Wandstärke unter 23 bis 25 Atm. Druck, bei 20 Centim. Weite und 25 Millim. Dicke bei 21 bis 24 Atm. Innendruck; die Biegezugfestigkeit betrug im Mittel 137 Kilogramm-Quadratcentim.

H. Roessler ⁵⁾ untersuchte die Verwendung von Metalllösungen zum Färben von Thonwaaren. Steingutbisquit, in verdünnte Goldchloridlösung getaucht, ist nach dem Verglühen prächtig roth gefärbt. Bei Temperaturen über Goldschmelzhitze wird die Farbe schwächer, weil das Gold, welches die Bisquittheilchen einhüllte, anscheinend zu Kugeln schmilzt und dadurch die Färbekraft verliert. Gemahlener Quarz, Zinkoxyd, Zinnsäure, namentlich aber Thonerde, mit Goldchlorid getränkt und erhitzt, wurden schön roth gefärbt. Mit einem Flusse aus Bleioxyd, Kieselsäure und Borax gemischt, als Schmelzfarbe aufgestrichen und in der Muffel gebrannt, wurden Farben erhalten, denen aber das gewünschte Feuer fehlte. Dagegen gab Thonerde mit einer organischen Goldlösung beim Glühen Purpurkörper von wunderbarem Feuer. Massen mit 5 Proc. Gold sind dunkelblutroth gefärbt und geben mit Fluss gemengt sehr schöne Carmine. Um beim Brennen das Umschlagen der rothen Goldfarben nach Blau zu vermeiden, wird eine organische Silberlösung zugesetzt. Mit Körpern, welche 2 Proc. Gold neben 2 Proc. Silber enthalten, lassen sich recht schöne „Rosafonds“ und „Rosenpurpure“ erzielen; man hat nur nöthig, den fertigen Körper mit der gehörigen Menge eines passenden Bleiflusses zusammenzureiben. Versucht man Bisquit mit den Lösungen der Chloride von Gold, Platin, Palladium, Iridium oder anderen Metallen zu bestreichen, so wird man finden, dass die Lösungen auf dem Scherben in ungleichmässigen Umrissen verlaufen. Man kann sich jedoch damit helfen, dass man den Scherben vorher mit einer dünnen Gummilösung bestreicht, trocknen

1) Die Ergebnisse der Kommissionsarbeiten, die Beschlüsse nebst kurzer Begründung derselben sollen im November als ein besonderes Heft von Prof. Bauschinger herausgegeben werden.

2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885.

3) Töpfer- u. Ziegler-Zeit. 1885 S. 175.

4) Mittheil. d. techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1885 S. 27.

5) Sprechsaal 1885 S. 385.

lässt und dann erst die Chloridlösung verwendet, muss dann aber den Scherben vor dem Glasiren nochmals verglühen und erhält doch nicht so scharfe Ränder, wie man eigentlich zu wünschen berechtigt ist. Wendet man dagegen harzige Lösungen der Metalle an, so behalten die Ränder ihre genauen Umrisse und ebenso lassen sich die „Fonds“ vollkommen gleichmässig stark legen, so dass, wenn nicht gerade das Bisquit an der Oberfläche, die bestrichen werden soll, entweder durch Contraction oder durch Schweiss- bezieh. Fettflecken in seiner Gleichförmigkeit gestört ist, beim Brennen ein gleichmässig gefärbter Grundton entsteht. — Nach H. Seger eignen sich diese Lösungen gut, um hellfarbigen Grund auf Steingut oder Segerporzellan anzulegen. Besonders schöne Wirkungen zeigen Teller mit durchbrochenem Rande, wo der Rand zart rosa oder silbergrau, der innere Teller aber weiss ist, und bei Vasen wo das Innere muschelartig rosa erscheint. Streicht man diese Harzlösung dünn, so hat man den Vortheil, dass das damit behandelte Bisquit nicht erst vor dem Glasiren verglüht werden muss. Dies lässt sich namentlich bei einer eigenen Ausschmückung durchführen, bei welcher die verschiedenen Lösungen aufgespritzt werden und welche einen Eindruck wie eingespritzter Weissbinderanstrich machen. Am besten kommen diese Farben beim Steingut zum Vorschein; indessen lassen sich auch einige ganz gut für Porzellanbisquit verwenden. Für letzteres eignen sich namentlich Dunkelgrau, Silbergrau und Taubenblau, da die rothen Farben im Porzellanfeuer durch Zusammenschmelzen des Goldes matt werden. Braune und gelbe Farben sind wenig geeignet, da Eisenoxyd und Uranoxyd sich mit der Glasur zu einem fast farblosen Glas vereinigen. — Von all den angeführten Metallen färbt Palladium und Kobalt am stärksten, weshalb diese sich auch besonders gut für Porzellanbisquit eignen. Palladiumlösung färbt z. B. so stark, dass man mit einer Spur derselben das Roth der Goldlösung vollständig verlöschen kann. Ob bei den Lösungen von Platin, Palladium und Iridium, welche Bisquit silbergrau, braungrau und schwarzgrau färben, Metall oder Metalloxyd das färbende Princip ist, konnte bis jetzt noch nicht nachgewiesen werden; jedenfalls tritt beim Glühen des gefärbten Scherbens im Wasserstoffstrome keine Veränderung der Farben ein. Vortheilhaft ist es ferner, statt schwarzes Kobaltoxyd Kobaltsalze zu verwenden. Namentlich wird für Kalk haltige Massen das salpetersaure Kobalt neuerer Zeit mit grossem Vortheile angewendet und bei Farben erzielt man mit salpetersaurem und schwefelsaurem Kobalt in Lösung eine noch höhere Wirkung als mit der entsprechenden Menge Oxyd, weil eben diese Lösungen die Farbkörper viel inniger durchdringen und die färbende Kraft mehr zur Geltung kommt.

F. Gantter¹⁾ hat 18 Stück irdener Geschirre auf ihre Schädlichkeit untersucht, indem das Gefäss bis an den Rand mit 4procentigem Essig gefüllt und dieser darin $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht wurde; dann

1) Gewerbebl. a. Württemberg 1885 S. 153.

wurde der Essig abgegossen, die darin gelöste Menge Blei ermittelt und auf 1 Liter Gefässinhalt berechnet. Jedes Geschirr wurde in dieser Weise 3 mal behandelt. Aus sämtlichen Glasuren wurde Blei gelöst und zwar für je 1 Liter Inhalt beim ersten Male 3 bis 666 Milligrm., beim zweiten Male 0 bis 166 Milligrm. und beim dritten Male 0 bis 33 Milligrm.

Nach einer Mittheilung von J. Sonntag im Jahresberichte der Fachschule für Thonindustrie in Znaim für 1885 wird dort zur Herstellung von Majolika die Masse durch Mischen von Mergel mit fettem Thone aus Schattau, Sirndorf, Eibenschütz und Seefeld hergestellt. Die durch Schlämmen erhaltenen Masseklumpen lässt man im Keller ablagern. Vor der Verarbeitung wird die Masse mit den Füßen durchgetreten, auf dem Massetische geknetet und geschlagen, um sie vollständig gleichförmig zu machen und um alle Luftblasen daraus zu entfernen. Das Formen erfolgt auf der Drehscheibe entweder aus freier Hand, oder mit Zuhülfenahme einer Schablone. Ist das gedrehte Arbeitsstück etwas übertrocknet, so werden bei Geschirren mit Henkeln die Henkel angesetzt. Sind die Gefässe lederhart geworden, so werden sie abgedreht, aber nicht polirt und hierauf an einem warmen Orte gut ausgetrocknet. Das Brennen der Waarc erfolgt in liegenden Oefen mit Holzfeuerung. An den Heizraum ohne Rost schliesst sich der Ständer, die durchbrochene Wand, die Schicht zur Aufnahme der Staubröhren und daran der eigentliche Brennraum mit der Einsatzthür. Vom Heizraume aus ziehen sich unter der ganzen Länge des Ofens zwei Schürkanäle hin, durch welche glühende Kohlen vorgeschoben werden, um auch das rückwärtige Ende des Brennraumes genügend zu erhitzen. Die zu brennenden Gefässe werden frei, ohne Anwendung von Kapseln, so neben und über einander gesetzt, dass die Luft frei durchstreichen kann. Ist der Ofen mit Geschirre vollgesetzt, so wird die Einsatzthür vermauert und der Ofen langsam angeheizt, nach 2 Stunden die Hitze gesteigert, bis nach 12 bis 18 Stunden Hellrothglut erreicht ist. Bei höherer Temperatur würde eine Sinterung der Masse eintreten. Das Auflegen des Holzes erfolgt im zweiten Theile des Brennens in kürzeren Zwischenräumen, stündlich 4 bis 5 Mal, und es werden die sich ansammelnden glühenden Kohlen in den Kanälen nach Bedarf vorgeschoben. Ist der Rohbrand vollendet, so bleibt der Ofen 12 bis 24 Stunden zugemauert zur Abkühlung stehen; dann wird die Einsatzthür geöffnet und das Geschirr herausgenommen, um glasirt zu werden. — Zur Herstellung der Glasur wird in bekannter Weise 1 Th. Zinn mit 4 bis 5 Th. Blei oxydirt, der so erhaltene Aescher mit 2 Raumth. Sand und 1,5 Raumth. Salz gemischt. Das Schmelzen der Glasur in offenen Thonscherben erfolgt gleichzeitig mit dem Glasurbrande im heissesten Theile des Ofens, im Ständer, während der ganzen Brenndauer und sind die der Glasurmischung entströmenden, den ganzen Brennraum durchziehenden Salzdämpfe von vortheilhaftem Einflusse auf Glanz und Weisse der Geschirrglasur. Die rein weisse Glasurmasse wird von dem anhängenden Sande

abgeputzt, in Mörsern zerstossen und auf der Mühle mit Wasser möglichst fein gemahlen. Das Glasiren erfolgt durch Eintauchen der porösen Rohwaare in den nicht zu dünnen Glasurbrei. Die Glasur muss dick aufliegen. Das Malen erfolgt auf der halb eingetrockneten sogen. Staubglasur. Es erfordert diese Malerei eine besondere Geschicklichkeit, da jeder Pinselstrich festsitzen muss und eine Nachbesserung nicht thunlich ist. Es finden nur wenige Farben bei der Majolikamalerei Verwendung. Alle Farben werden vorher geschmolzen und zwar beim Glasurbrande in den Kanälen, damit das Geschirr nicht durch die Metaldämpfe gefärbt wird. Fallen die Farben beim ersten Schmelzen nicht gleichmässig aus, so werden sie zerstossen, mit etwas Bleiglätte und Kochsalz gemischt und einer neuen Schmelzung unterworfen. Die Materialien zur Bereitung der Farben werden in folgenden Raumverhältnissen gemischt:

Gelb . . .	{	Antimonasche . . .	1	Goldgelb . .	{	Antimonasche . . .	1
		Bleiglätte . . .	8			Bleiglätte . . .	8
		Glasursand . . .	16			Glasursand . . .	8
Rothgelb (Versatz) .	{	Stahlrost . . .	1	Grün I . .	{	Aescher . . .	1
		Aescher . . .	2			Kupferasche . . .	1
		Versatz zu Rothgelb	4			Bleiglätte . . .	4
Grün III . .	{	Glasursand . . .	8	Grün II . .	{	Glasursand . . .	4
		Salz . . .	5			Chromoxyd . . .	1
		Kupferasche . . .	1			Weisse Glasur . . .	10
Grün III . .	{	Aescher . . .	6	Blau I . .	{	Smalte . . .	4
		Glasursand . . .	4			Minium . . .	1
		Salz . . .	5	Violett . .	{	Braunstein . . .	1
Blau II . .	{	Smalte . . .	1			Weisse Glasur . . .	2
		Salz . . .	1				

Sollen farbige Glasuren hergestellt werden, so mischt man die Farbe mit der weissen Glasur, etwa auf 2 Th. Farbe 1 Th. Glasur. Die glasierte und bemalte Waare wird wieder unter Beobachtung der beim Rohbrande angeführten Umstände in den Ofen eingesetzt, die Heizung langsam begonnen und allmählich bis zum vollständigen Schmelzen der Glasur gesteigert. Nach dem Glasurbrande muss der Ofen 24 Stunden abkühlen bevor die nunmehr fertige Waare dem Ofen entnommen wird.

Die bisherigen Bemühungen, die Glasur auf die rohen Kacheln aufzutragen, so dass Thonmasse und Glasur in einem Feuer gar gebrannt werden, scheiterten daran, dass die Glasur leicht abfiel, sich beim Einbrennen zusammenzog und unglasierte Stellen zurückliess. Nach E. Krzen¹⁾ wird nun die lufttrockene, staubfreie Kachel zunächst mit Leimwasser von etwa 50° B. begossen und dann etliche Stunden an die Luft trocknen gelassen. Auf die so vorbereitete Kachel kommt als Basis die Hafner-Glasurschlempe. Diese Masse wird hergestellt, indem man

1) Bayer. Gewerbemus. 1885 S. 22.

auf je 100 Th. Hafner-Glasurschlempe 3 Th. weissbrennenden Thon, welcher zum erdigen weissen Kalkbegusse entsprechend ist, hinzufügt. Die Masse wird mit verdünntem Leimwasser (1 Th. Leimlösung von 5° B. und 3 Th. Wasser gemischt) zu einer dem Begusse entsprechenden Schlempe angemacht und damit die Kachel begossen. Alles Uebrige bleibt, wie die Hafner es jetzt ausführen; nur ist es räthlich, bei stark schwindendem Thon einen längeren Zeitraum, als jetzt üblich, bis zum Brennen einzuräumen. — Die angewendete Leimlösung ist sogen. Essigleim und wird auf folgende Weise dargestellt: Gewöhnlicher Tischlerleim, in kaltem Wasser gequollen, wird durch Erwärmen mit der gleichen Menge Essigsäure in Lösung gebracht und dann mit Wasser bis auf die Dichte von 5° B. verdünnt. Zu viel Leim im Leimwasser schadet der Glasurausbreitung auf der Oberfläche der Kachel. Die Essigzugabe verhindert das Gelatiniren der Leimlösung und das schnelle Absetzen der Glasur (vgl. J. 1884. 663).

Das Seeger-Porzellan der kgl. Porzellan-Manufaktur in Berlin ist nach F. Fischer¹⁾ als ein Fortschritt zu bezeichnen. Da seine Glattbrandtemperatur nur 1500 bis 1600° (gegen die des Hartporzellans von 1800 bis 2000°) beträgt, so ist die Palette der Scharffeuerfarben eine ungleich umfangreichere als beim Hartporzellan und gestattet eine Ausschmückung mit Unterglasurfarben. Die Auswahl der farbigen Glasuren erstreckt sich auf alle Farben, unter welchen die Rosa-Farbtöne vom blassesten bis zum dunkelsten Rosa besonders hervorzuheben sind. Die Ausschmückung mit dick aufliegenden farbigen Emailen ist in so fern vervollkommen worden, als die Brenntemperatur derselben auf diejenige der Muffelfarben herabgesetzt worden ist, so dass beide nunmehr in einem Feuer aufgebrannt werden können. Ferner ist es Seeger gelungen, das chinesische Roth (Kupferroth), eine bisher nur in einigen Fabriken in Nanking hergestellte schöne farbige Glasur, mit Sicherheit zu erzeugen und eine Fabrikation darauf zu gründen (vgl. J. 1884. 682).

C. Sarnow und F. Wibel²⁾ haben eine grössere Anzahl von keramischen Erzeugnissen Mexikos, Cerro-montoso, Misantla San Pedro und Ranchito de las Animas u. s. w. geprüft. Die sämtlichen Gefässe waren auf der Drehscheibe gefertigt. Hierfür spricht nicht allein die runde Form derselben, sondern auch die gleichmässige Stärke des Scherbens. Die weitere Technik gestaltet sich dann so, dass die Farben auf das ungebrannte Gefäss aufgetragen, durch Reiben polirt und darauf das Ganze gebrannt wurde. Hierbei ist jedoch die Anwendung sehr hoher Hitzegrade ausgeschlossen, da der Scherben in Weissglut schmilzt, ja sogar einzelne der Farben, z. B. das Schwarz, schon bei Silberschmelzhitze (Hellrothglut etwa 1000°) sich verändern. Bei der Auftragung der eingebrannten Farben sind Flussmittel nicht in Anwendung gebracht

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885 S. 578.

2) Alt-Mexiko. Archäolog. Beiträge zur Kulturgeschichte seiner Bewohner, von H. Strebel. (Leipzig. L. Voss. 1885.)

und ebenso ist an eine Verwendung organischer Farben oder Zusatz nicht zu denken, da fast alle Farben die Silberschmelzhitze in der Muffe ohne Veränderung vertragen. Auch zeigen sich dieselben durch Säuren und selbst durch concentrirte Schwefelsäure in der Kälte nicht angreifbar. Von den Farben ist das meist in dickern Schichten aufgetragen Weiss wohl ohne Zweifel sogenannte Terra sigillata, welche in dünner Schichten den unterliegenden Farbenton durchscheinen lässt. Die in ausserordentlich dünnen Schichten aufgetragenen rothen und gelben Farben sind wahrscheinlich natürlich vorkommende stark gefärbte Thone, da bei einer sonst noch denkbaren Herstellung derselben durch Vermischung weisser Thone mit Eisenoxyd die Fähigkeit, durch Reiben glänzend zu werden, schwerlich erhalten geblieben sein würde. Die verschiedenen Töne von Roth und Orange dürften dagegen durch Mischen verschiedener Thone erzeugt sein. Das Schwarz ist in der Muffel nicht immer von gleicher Güte bezieh. Widerstandsfähigkeit gegen die Hitze, also auch möglicherweise von verschiedener Natur, denn das Schwarz einiger Scherben brennt sich in der Muffel schmutzig braun, während es bei andern selbst bei der Silberschmelzhitze intensiv schwarz bleibt. Kohle kann gegenüber diesem Verhalten überall nicht in Betracht kommen. Möglicherweise ist das erstere Schwarz durch Versetzen eisenhaltiger Thone mit andern Metalloxyden, etwa Kupferoxyd, welches mit Eisenoxyd zusammen nahezu Schwarz gibt, gewonnen; nicht unmöglich ist aber auch die direkte Verwendung eines natürlich vorkommenden sich so dunkel brennenden Thones. Der bei vielen Farben auftretende oft sehr schöne Glanz (Politur) ist lediglich durch Reiben hervorgerufen und kann auf diesem Wege um so leichter erzeugt werden, je fetter die Thone sind.

Die polychrome Terracotta von Villeroy und Boch in Merzig bespricht A. Schmidt¹⁾.

E. Muzika in Smichow (*D. R. P. Nr. 31 583) construirte einen Thonschlammeylinder, H. Bolze in Braunschweig (*D. R. P. Nr. 31 926) ein Stachelwalzwerk zum Zerkleinern von Thon.

Maschinen zum Formen von Dachziegeln beschreiben P. Vincent in Privas (*D. R. P. Nr. 29 514), C. Schlickeysen in Berlin (*D. R. P. Nr. 31 483) und J. König in Peterswalde (D. R. P. Nr. 29 568).

Thonröhrenpressen liegen vor von H. Diesener (*D. R. P. Nr. 29 513) und L. Rohrman in Krauschwitz (*D. R. P. Nr. 31 843). — Ziegelpressen von F. Pabst in St. Johann (*D. R. P. Nr. 31 855). — R. Steinau in Braunschweig (*D. R. P. Nr. 33 430), — C. Schlickeysen (*D. R. P. Nr. 33 324) u. A.²⁾.

1) Deutsche Bauzeit. 1885 S. 229. — Ref. hatte kürzlich Gelegenheit im Hannoverschen Bezirksverein deutscher Ingenieure an der Hand einer Sammlung von Krügen, Vasen und Schalen auf die geradezu einzig dastehenden Leistungen dieser Fabrik hinzuweisen. F.

2) Dingl. polyt. Journ. 255 S. *504; 256 S. *214; 257 S. *137; 258 S. *138.

Auf der Erfindungsausstellung in London 1885 zeigte die Gesellschaft Minton in Stocke-upon-Trent eine verbesserte Einrichtung zum Giessen von Porzellangegegenständen, bei welcher durch Benutzung von Pressluft ebenso wohl ein gleichmässiger Druck auf alle Wände der Form, als auch die Wasserentziehung aus dem flüssigen Porzellanbrei durch die Formen beträchtlich befördert wird. Die Pressluft wird von der Pumpe *A* (Fig. 187) aus in das liegende Rohr *B* abgeliefert, welches mit einem Druckmesser *D* und einem Sicherheitsventile *C* versehen ist. Auf einem Tische *I* sind die verschiedenen die Formen enthaltenden Kasten oder Gefässe befestigt. Es sind deren vier

Fig. 187.

gezeichnet: zwei kleine Kasten mit Hebelverschluss für den Deckel, ein grösserer Kasten mit zusammengesetztem Hebel und Schraubenverschluss für den Deckel, welcher noch durch ein Gegengewicht ausgeglichen ist, wie auch der Verschlussdeckel des zum Giessen ganz grosser Gegenstände bestimmten runden Behälters *K*, dessen Deckel durch eine Schraube von der Höhe des Behälters entsprechend an zwei Säulen mittels durchgeschlagener Keile verstellbarem Querhaupte angepresst wird. Am Boden steht noch das mit einem luftdicht schliessenden Deckel versehene Gefäss *E*, welches den Porzellanbrei enthält und durch eine Leitung *G* mit dem Luftbehälter *B* in Verbindung steht. Ausserdem führt von dem Gefässe *E* noch eine enge Leitung *F* durch den Deckel des Gefässes *K* und eine weitere Leitung *H* durch den Boden in dasselbe. Durch letztere wird, wenn die Leitung *F* abgesperrt und *G* geöffnet ist, der Porzellanbrei in die Form des Gefässes *K* gedrückt. Hat sich eine

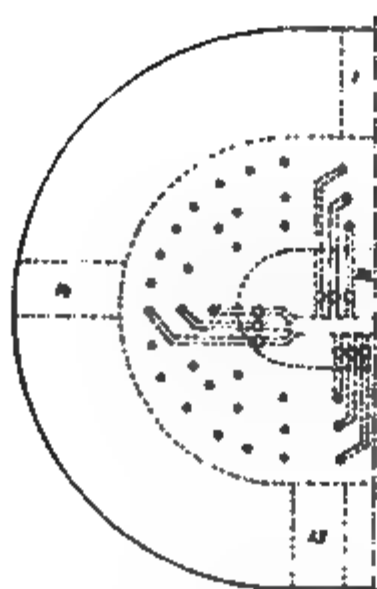
genügend dicke Schiel
schlossen und ein am
dass die Pressluft aus
fliessen kann. Dann
geleitet und die noch
kommenen Wasserentz
der Vorgang der gleic

Der Ziegelbre
Nr. 31 927) ist mit
(*D. R. P. Nr. 30 2
F. H. Hetschold in
Gase in Kammern u
Nr. 29 691) beschreibt

A. Thiele und
verwenden zum Brenne
Flammofen, dessen
artig durchbrochenen

Bei dem Ziege
(*D. R. P. Nr. 30 635
kanal *H* (Fig. 188 und

Fig. 188



jeder Brennkammer ei
der Zug vom Kanal *u*

1) Dingl. polyt. Jo

mit den Kanälen *i* bildet ein Schmauchsystem, durch welches nach Belieben heisse Luft immer von der zuletzt abgebrannten Kammer nach der schmauchenden Kammer geführt werden kann. Zugleich bildet aber auch der Rost *r* bei jeder Kammer eine Schmaucheinrichtung, indem er beim Schmauchen einer jeden Kammer von oben durch die darüber befindlichen Beschickungsöffnungen befeuert wird. Das Feuer auf dem Roste *r* wird nun, da der Aschenraum desselben mit dem Kanale *u* und *i* verbunden ist, mit heisser Luft gespeist, kann aber auch, wenn es nothwendig wird, zugleich durch Abheben der kleinen Glocke in der linken Nische der Einkarrthür mit kalter Luft gespeist werden. Von dem zweiten Schmauchkanale *L* über den Gewölben des Ofens zweigen sich nach dem Ofen kleine Züge *m* ab, von denen je drei nach den auf dem Ofen befindlichen Einf Feuerungsöffnungen am Anfange einer jeden Kammer führen. Diese Kanäle *m* können mittels zweier über einander liegender Verschlussglocken jeder einzeln abgesperrt werden, so dass der auf dem Ofen liegende Hauptschmauchkanal ganz isolirt ist. — Wenn nun alle 3 Schmauchsysteme in Thätigkeit gesetzt werden sollen und z. B. Kammer 3 abgebrannt, Kammer 9 geschmaucht werden soll, so wird letztere durch Vorsetzen von Schiebern von dem Ofen abgesperrt und die grosse Glocke *v*, welche der Kammer 9 Zug verschafft, gezogen. Alsdann wird die in Kammer 3 in der rechten Nische der Einkarrthür befindliche untere Glocke, welche den Schmauchkanal *u* vom Ofen absperrt, herausgenommen und die obere Glocke wieder aufgedeckt; hierauf wird dieselbe (in Kammer 9 befindliche) Glocke herausgenommen und die obere wieder aufgedeckt. Sofort entsteht ein Zug, welcher die Hitze aus Kammer 3 nach dem Kanale *u*, von dort nach dem Kanale *i* der Kammer 9 und aus dieser nach dem Schornsteine führt. Mit dem oberen Schmauchsysteme über dem Ofen tritt das gleiche Verfahren ein, nur mit dem Unterschiede, dass dort bei Kammer 3 unter den obersten Glocken befindliche kleine Glocken und bei Kammer 9 drei ebensolche Glocken herausgenommen und die oberen Glocken wieder aufgedeckt werden. Die Hitze wird dadurch aus Kammer 3 durch drei kleine Züge nach dem Hauptschmauchkanale *L*, von diesem wieder durch die nach Kammer 9 führenden Züge und aus dieser Kammer durch Kanal *d* zum Schornsteine geführt. Dann wird auf dem Roste *r* in Kammer 9 gefeuert, bis die Kammer abgeschmaucht ist.

Die Thonwarenfabrik Schwandorf in Schwandorf (*D. R. P. Nr. 30 218) führt, um bei bereits vorhandenen Ofen die Gaspfeifenfeuerung zu ermöglichen, die Generatorgase aus dem Kanale *G* (Fig. 190 u. 191 S. 604) durch kleine Ueberführungsrohre *r* in die wagrechten Gaspfeifen *a*. Um das Gas von oben einleiten zu können, wird durch ein Ueberführungsrohr das bewegliche Rohr *D* (Fig. 192 S. 604) mit dem Gaskanale verbunden. Kleinere Röhren *r* führen das Gas in die beiden Pfeifenreihen *P*. Um die Bewegungen des Ofengewölbes für das Zuführungsrohr *F* unschädlich zu machen, ist das Ueberführungsrohr *u* mit zwei Ringflantschen *a* und *b* versehen; letzteres taucht in die gusseiserne

Zarge des Ofengewölbes und bildet den Abschluss der Ofengase nach aussen. Sind die Pfeifenrohre weggenommen, so hängt das Zuführungsrohr F einfach in der gusseisernen Zarge mit beliebig grossem, durch Erfahrung ausprobiertem Spielraume. Beim Untersetzen der Pfeife wird F gehoben, so dass es mit Eigengewicht auf der Pfeife P steht und den gewöhnlichen Schluss bildet, wie er bei den einzelnen Pfeifentheilen

Fig. 190.

Fig. 191.



Fig. 192.

üblich ist. Das Gewölbe kann sich dehnen, ohne dass durch den genügend vorgesehenem Spielraume das Hängerohr F gehoben, zu schieben oder abzureissen. Gaszuführung und Pfeife sind also unabhängig vom Ofengewölbe verbunden. Will man nicht nur mit den Gaszuführungsrohren D und r , sondern auch noch mit den Pfeifentheilen F und P selbst vorrücken, um mit einer geringen Pfeifenzahl auszukommen, so kann F , P auf einem Stücke, d. i. aus einem schmiedeisernen Rohr mit Chamotteummantelung hergestellt werden. Ebenso einfach kann eine runde Chamottepfeife auch mehrtheilig bleiben. Man hat in diesem Falle nur einen entsprechend langen Rundstab vorher durch die Gewölbezarge einzuführen, an welchem man die Pfeifenstücke hin- und hergleiten lässt; der Rundstab wird nach dem Einlassen aller Pfeifentheile wieder entfernt und die Ueberführung r hergestellt. Das Herausnehmen geschieht ähnlich mit zwei Haken, welche ebenfalls in die Pfeifenstücke geführt werden. Die Stossflächen der Pfeifentheile werden mit dünnem Thonmörtel vor dem Einführen bestrichen; dies und das Eigengewicht dichtet vollkommen, ohne das spätere Auseinandernehmen zu hindern.

A. Augustin in Lauban (*D. R. P. Nr. 31 924) will die Heizgasströmung so bewirken, dass die Flamme nicht mit der Waare in Berührung kommt. Zu diesem Zwecke sind Heizständer vorgeschlagen.

welche aber wohl ebenso schwierig dauerhaft herzustellen sind als der Brennofen von B. v. Steinäcker in Lauban (*D. R. P. Nr. 28 860 und 30 780).

Die Leistungsfähigkeit des Ringofens bespricht H. D ü b e r g ¹⁾. Ein Ringofen, dessen Brennkanal beispielsweise eine lichte Weite von 3 Meter und eine lichte Scheitelhöhe von 2,6 Meter besitzt, hat einen Brennkanalquerschnitt von 6,8 Quadratm.; wenn dabei das Feuer täglich um 5 Meter in der Länge des Brennkansals fortschreitet, so werden täglich $5 \times 6,8 = 34$ Kubikmeter Ofenraum durchbrannt, d. h. die tägliche Leistung des in Rede stehenden Ringofens beträgt 34 Kubikmeter oder etwa 10 000 Normalziegel, da auf den Kubikmeter Brennraum etwa 300 Normalziegel zu rechnen sind.

E. H a a g in Lichte (D. R. P. Nr. 31 049 und 31 931) will Thonwaaren durch Aufkleben des Staubes von Wolle, Seide u. dergl. verzieren.

Um Thonwaaren u. dgl. mit Aluminium zu überziehen wird nach G. G e h r i n g in Landshut (D. R. P. Nr. 29 891) eine Mischung von fettsaurer und harzsaurer Thonerde mit ätherischen Oelen und Aluminium bezieh. Aluminiumbronzepulver auf die betreffenden Metalle u. s. w. aufgetragen und durch Einbrennen befestigt.

Ziegel-Statistik. Im Deutschen Reich existiren gegenwärtig etwa 6000 Ziegeleien, deren gesammte Jahresproduktion auf etwa 2500 Millionen Ziegel geschätzt wird. Die Ziegelfabrikation Grossbritanniens wird auf jährlich 3000 Millionen geschätzt, diejenige der Vereinigten Staaten von Nordamerika auf 7000 Millionen. Hiernach würden in Grossbritannien auf jeden Einwohner jährlich durchschnittlich 90 Ziegel kommen, in den Vereinigten Staaten 130 und in Deutschland 56 Ziegel und Einwohner. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Ziegel in Deutschland und England wesentlich grösser sind als in den Vereinigten Staaten; während die Ziegel in letzterem Lande nur etwa 2,5 Kilogr. wiegen, haben die deutschen und englischen Ziegel ein Gewicht von etwa 4 Kilogr.

1) Deutsche Töpfer- u. Ziegler-Zeit. 1885 S. 472.

C. Cement.

Ch. Morel in Grenoble (*D. R. P. Nr. 31805) beschreibt einen Walzenstuhl zum Vermahlen von Cement¹⁾, — A. M. Arndt²⁾ eine Mineralmühle.

Nach Rich. Müller in Eberswalde (*D. R. P. Nr. 32219) sind beim Ringofen zum Brennen von Cement die einzelnen Kammern derart mit je einem Gewölbe *a* (Fig. 193 bis 195) überspannt, das die Widerlager desselben die anstossenden Kammern abgrenzen. Diese Widerlager *b* werden wieder durch ein Gewölbe *c* getragen, das eine

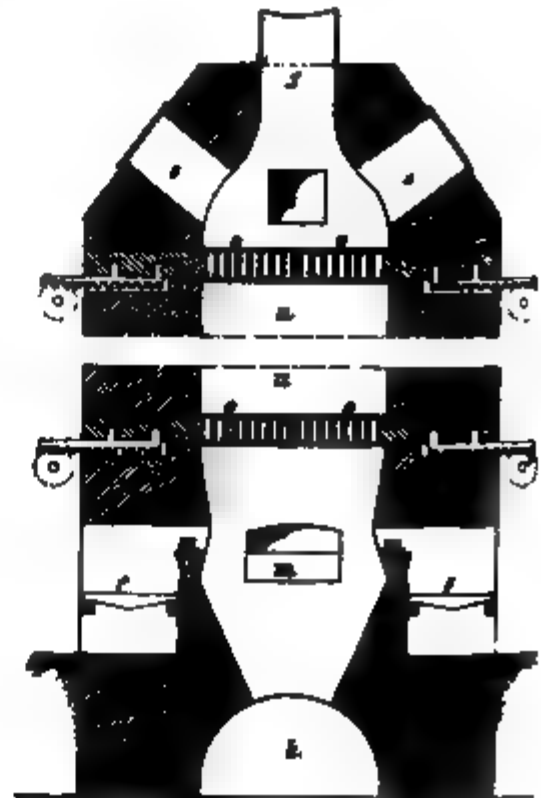
Fig. 193 bis 195.

Schnitt I.



Schnitt II.

Fig. 196.



Oeffnung *d* überspannt, durch welche die Feuergase ihren Weg zu den anstossenden Kammern nehmen. Die in der Mitte jeder Kammer errichtete Scheidewand *e* trennt den unteren Theil jeder Kammer in zwei Theile und wird zu der Höhe aufgeführt, bis zu welcher sich die ein-

1) Dingl. polyt. Journ. 257 S. *399.

2) Thonindustriezeit 1885 S. *173.

zelenen Cementarten beim Garbrennen vom Gewölbe der Kammern aus senken.

A. Dufour in Dole, Frankreich (*D. R. P. Nr. 31 932) will zum ununterbrochenen Brennen von Kalk, Cement oder Gyps einen Schachtofen verwenden, welcher durch feuerfeste durchbrochene Platten *o* (Fig. 196) in mehrere Abtheilungen *u* geschieden ist. Zum Beschicken dienen die rings um den Schornstein *S* befindlichen Oeffnungen *s*. Die in den Feuerungen *f* entwickelten heissen Gase streichen zunächst über Wasserbehälter *m* und steigen durch die Löcher der Platten *o* bezieh. die darauf lagernden Steine in die Höhe. Ist der auf den untersten Platten *o* liegende Kalk u. dgl. gebrannt, so zieht man diese in geeigneter Weise aus einander, so dass der Inhalt der unteren Kammer *u* in den Kanal *k* fällt. Dann schiebt man die unteren Platten wieder zusammen, lässt die Füllung der darüber liegenden Kammer *u* durch Auseinanderziehen der Böden *o* herunterfallen u. s. f., bis schliesslich die obere Abtheilung durch Oeffnungen *s* wieder mit frischen Steinen gefüllt wird. — Die Erhaltung der Platten *o* wird nicht leicht sein.

Der Schachtofen mit Gasfeuerung von B. v. Steinäcker in Lauban (*D. R. P. Nr. 29 634) möge erwähnt werden.

Nach C. Dietzsch¹⁾ sind zur Ausfütterung seines Cementbrennofens besonders basische Steine geeignet (vgl. J. 1884 691). Zu diesem Zwecke wird reiner, scharf gebrannter Cementklinker mit 28 Proc. Dolomit und 2 Proc. Thon fein gemahlen. Ferner werden Cementklinker bis auf eine Korngrösse von 1 bis 4 Millim. geschrotet, der vom feineren Mehle getrennte Griess wird mit 5 bis 6 Proc. Wasser befeuchtet und wieder getrocknet, mit gleichen Theilen der obigen Mischung versetzt, nun mit 10 bis 15 Proc. einer Chlormagnesiumlösung von 10 bis 12° B. gut befeuchtet und dann möglichst fest in Formen eingeschlagen. Man lässt die Steine 3 bis 4 Tage an der Luft erhärten und mauert sie mit einem Mörtel aus gleichen Theilen Portlandcement und Sand. Wo Dolomit nicht billig zu haben ist, kann er durch Kalk und Magnesia oder Magnesit ersetzt werden. In diesem Falle wird dem Cemente die bis zur Treibgrenze zulässige Menge Kreide oder Kalksteinmehl und dann 5 bis 7,5 Proc. Magnesia oder 10 bis 15 Proc. Magnesit zugesetzt. Die Cementfuttersteine haben namentlich der mechanischen Abnutzung durch den an den Ofenwänden niedersinkenden Cement zu widerstehen; ihre Haltbarkeit ist um so grösser, je fester sie gestampft, und je dünner die Mörtelfugen sind. Es empfiehlt sich daher, grössere Formsteine, welche genau dem Ofen angepasst sind, durch ein etwa 50 Kilogramm. schweres Fallgewicht einzustampfen. Die Erhärtung der Cementfuttersteine vor der Einmauerung hat nur den Zweck, dass dieselben bei der Vermauerung unbeschädigt dicht zusammengefügt werden können; während der Anfeuerung des Ofens werden sie wieder weich, wie schwach gebrannte calcinirte Cementmasse, bis sie in voller

1) Thonindustriezeit. 1885 S. 353.

Cementschmelzhitze zu einer harten Masse zusammenfritten. Das Cementfutter muss also, um jede Ausbröcklung zu vermeiden, schon bei der ersten Beschickung scharf gebrannt und der Betrieb des Ofens nur bei voller Schmelzhitze begonnen werden. Jedes Rissigwerden der Steine bei dieser raschen Erhitzung wird vermieden durch Anfeuchtung der Masse mit Chlormagnesiumlösung. Da das während des Betriebes abgebrannte Ofenfuttermaterial und die bei Ausbesserungen entstehenden Bruchstücke als Cement wieder gewonnen werden, sind für die Unterhaltung der Schmelzräume nur die Arbeitslöhne und die im Feuer flüchtigen Beimischungen zu berechnen. Diese Kosten belaufen sich für einen Schmelzraum auf folgende Beträge:

Anfertigung der Cementsteine mit Zubereitung und Mischung	21 Mark
Trocknen des Grieses	3 ..
Geschmolzenes Chlormagnesium 150 Kilogrm.	9 ..
Aushauen und Reinigen des Schmelzraumes	5 ..
Maurerarbeit 2 Mann und Handlanger je 2 Schichten	22 ..
Mahlen von Cement und Dolomit	10 ..
Zusammen	70 Mark

Die mit einem Ofenfutter zu erzielende Menge kann mindestens auf 3000 Fass berechnet werden; die Unterhaltungskosten des Schmelzraumes betragen daher 2,5 Pfg. für das Fass. Für Ofen mit unterbrochenem Betriebe sind diese basischen Steine nicht geeignet.

Nach F. Hoffmann¹⁾ stellten sich die Brennkosten in einer grossen Cementfabrik, welche trockene Aufbereitung und neben einem Hoffmann'schen Ringofen auch Schachtöfen hat, folgendermaassen:

100 Kilogrm. Kokskohlen kosten frei Fabrik 1,24 M.; demnach kosten 100 Kilogrm. Koks:

150 Kilogrm. Kokskohlen	1,86 M.
Brennerlohn	0,15
Ausbesserung an Koksöfen, deren Schuppen, sowie an Geräthen	0,12
Zusammen	2,13 M.

Hiervon werden für 1 Fass Cement im Ringofen 28,5 Kilogrm. gebraucht oder für 0,607 M.

Ausserdem 6 Kilogrm. Nusskohle, von welchen bei gleich ungünstigen Frachtverhältnissen 100 Kilogrm. 1,40 M. kosten werden, also 0,084

Brennmaterial für 1 Fass Cement im Ganzen für 0,691 M.

Die Löhne für Beifahren, Einsetzen und Brennen der Cementsteine werden kosten 0,345

Die Ausbesserungen des Ringofens und der dabei erforderlichen Geräte 0,120

Zusammen 1,176 M.

Die Aufwendungen solcher Art für Lohn u. dgl. würden beim Schachtöfenbetriebe kosten 50,4 Pf. für 1 Fass Cement.

Für eine Jahreserzeugung von 200 000 Fass betragen die Baukosten eines Ringofens einschliesslich Koksöfen und Darre 272 200 M., während eine gleich grosse Anlage nach Dietzsch 405 000 M. kosten soll.

1) Töpfer- u. Ziegler-Zeit. 1885 S. 3.

Nach F. Jauschke¹⁾ ist der Ringofen zum Brennen von Cement nicht geeignet, wenn man Schwefel haltige Steinkohlen verwenden will. Dadurch soll sich den Rauchgasen Schwefligsäure beimengen, welche in der in Vorglut befindlichen Cementmasse Calciumsulfat, sowie Eisen- und Mangansulfid bilden und dadurch die Zusammensetzung der Cementrohmasse ändern kann, der, wie ja allgemein bekannt, im Verlaufe der Vorbereitung die peinlichste Sorgfalt zugewendet werden muss, wenn guter Cement entstehen soll. Was demnach im Verlaufe der Vorbereitung durch Einhalten der erprobten Zusammensetzung für die Cementrohmasse erreicht wird, soll beim Ringofenbrande durch die Bildung der vorhin genannten Stoffe wesentliche Aenderung erfahren können. Während nach Jauschke eine hochkalkige Portlandrohmasse im Schachtofen mit Kokes gebrannt, vorzüglichen Cement gibt, soll aus derselben Masse im Ringofen staubige, zerfallene Waare entstehen.

W. Olschewsky²⁾ berichtet ebenfalls über einen Ringofen, in welchem eine ziemlich hochkalkige Rohmasse gebrannt wurde und der bis dahin überaus schlechte Brennerfolge ergeben hatte, indem eine wie die andere Kammer fast ausnahmslos aus Mull bestand, in welchem sich vereinzelte Stücke von Cementschlacke vorfanden. Bildete, was auch vielfach der Fall war, der Cement im Ofen noch feste Massen, welche an der Sohle öfter noch rothglühend waren, so zerfiel die Masse, wenn sie an die Luft kam, doch sofort zu Staub. In den Schachttöfen derselben Fabrik wurde dagegen dieselbe Masse zu vorzüglichem Portlandcement gebrannt. Da der Ringofen mit guten Koks ebenso schlechten Cement gab als mit Steinkohle, so wurde an der Hand von Gasanalysen im Ringofen dasselbe Verhältniss zwischen Brennstoff und Verbrennungsluft herbeigeführt, wie es beim Schachtofenbetriebe war, und die Abkühlung des gebrannten Cementes im Ringofen möglichst beschleunigt. Der Ringofen lieferte dann einen ebenso schönen Klinkerbrand als der Schachtofen.

Die Brennkosten bei einem Kokspreise von 1,60 Mark für 100 Kilogr. für 100 Fass Cement stellten sich im Ring- bezieh. im Schachtofen folgendermaassen:

	Ringofen	Schachtofen
Kosten des Brennstoffes	35 M.	80 M.
Brennerlohn	12	—
Herrichtung der Masse, Beschicken, Entleeren .	25	26
	<hr/> 72 M.	<hr/> 106 M.

Um jederzeit eine von der Person des Prüfenden unabhängige Methode der Herstellung von Versuchskörpern bei Ermittlungen über Druckfestigkeit von Cement-, Kalk- und Kalktrassmörteln zu schaffen, hat E. P. Böhm³⁾ den in Fig. 197 bis 200 dargestellten Apparat

1) Central-Anz. f. Ziegel- u. Kalkindustr. 1885 Nr. 12.
2) Töpfer- u. Ziegler-Zeit. 1885 S. 404.
3) Mittheil. a. d. techn. Versuchsanst. zu Berlin 1885 S. 43.

construirt. Der Apparat besteht aus einem zerlegbaren Formkasten zu Aufnahme des Probematerials und aus einer Art Schwanzhamme welcher eine bestimmte Zahl Schläge auszuführen vermag. Formkasten und Schlagwerk sind auf einer gusseisernen Grundplatte *a* angebracht welche letztere mit 3 Paar Lagerböcken *b*, *c* und *d* aus einem Stücke gegossen und behufs sicherer Aufstellung durch Schrauben auf der Tischplatte befestigt ist. Der zwischen den Lagerböcken *d* befindliche und mit denselben gelagerte Kreuzkopf *e* trägt den arbeitenden Theil des Apparates.

Fig. 197.

Fig. 199

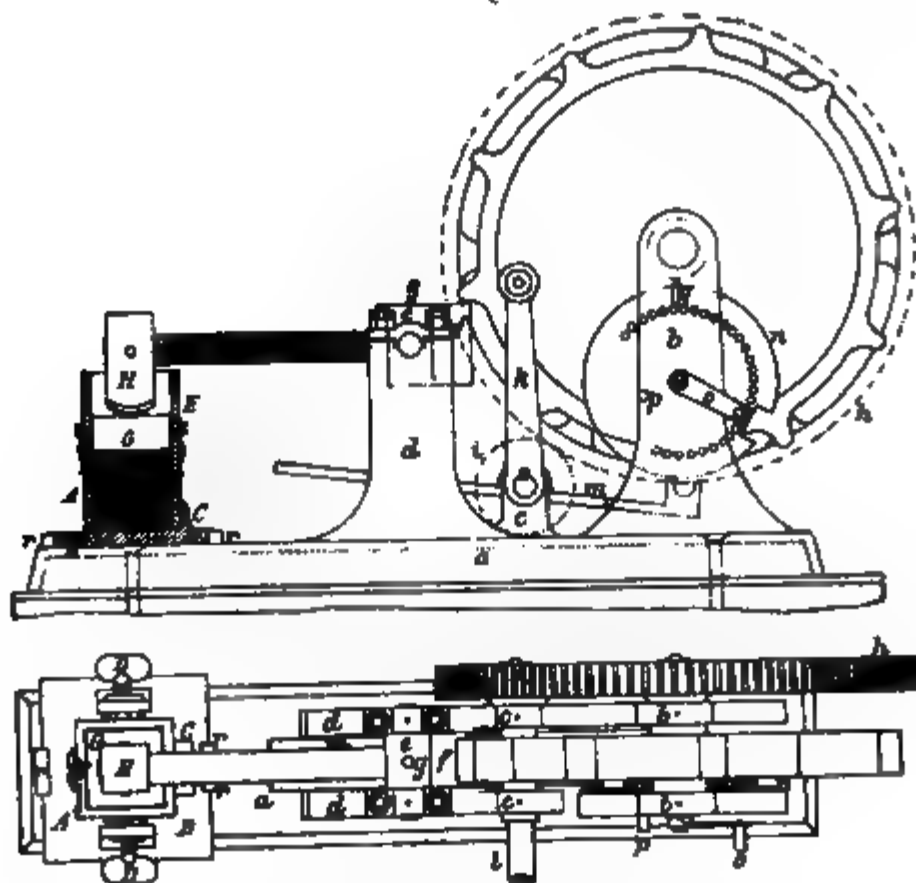


Fig. 198.

Fig. 3a:

den stählernen Hammer *H*, dessen schmiedeeiserner Schwanz *f* mittels einer Hülse in den Kreuzkopf eingepasst ist, um ersteren bei eintritt der Abnutzung entweder umdrehen, oder leicht erneuern zu können. In dem aus Hickoryholz bestehende Hammerhelm befindet sich im Hammer schwanz und in der Hülse in guter Einpassung, sowie Hammerhelm und Hammerschwanz — welche beide ausgewogen sind — mittels des Stiftes *g* mit dem Kreuzkopfe *e* fest verbunden sind. An dem vorderen Ende des Hammerhelmes befindet sich der eigentliche 2 Kilogramm wiegende Hammer aus Stahl, durch einen Stift in lösbarer Verbindung mit dem Stiele. Die Lagerböcke *b* tragen eine Achse mit 10zähni gen Daumenrad, welches durch ein auf derselben Achse, aber aussershalb der Lagerböcke, befindliches Vorlegerad *h* getrieben wird. Letzteres erhält seine Bewegung von dem Getriebe *i*, welches mittels Kurbel *k* und Welle *l* angetrieben wird und hierdurch den Betrieb des Hammers be

wirkt, der in angemessenen Zwischenräumen seine Schläge auf die in einen aus einander nehmbar Formkasten mit Aufsatzkasten gebrachte, mit einer passenden Eisenplatte bedeckte Mörtelmasse abgibt. — Behufs Festlegung der Anzahl der für einen Probekörper auszuführenden Hammerschläge ist eine Ausrückung vorgesehen, welche nach bestimmter Schlagzahl den arbeitenden Hammer selbstthätig ausschaltet. Die Kurbelwelle *l* ist in den Böcken *c* gelagert und zwischen denselben befindet sich, frei auf der Kurbelwelle drehbar, die Sperrklinke *m*, deren linker Theil schwerer ist als der rechte Theil, wodurch dieser gegen die Scheibe *n* gedrückt wird, die sich an der hinteren Seite des vorderen Lagerbockes *b* befindet und fest auf einer durch den Bock *b* getragenen Achse sitzt; letztere trägt an der vorderen Seite des Lagerbockes eine kleine Kurbel *o*, mittels welcher die Scheibe *n* gedreht werden kann. Diese Drehung hat, bevor der Apparat in Thätigkeit tritt, so weit zu erfolgen, dass die Kurbel *o* die obere Seite des Stiftes *p* berührt, d. h. an denselben anschlägt. An der mit einem Ausschnitte versehenen Scheibe *n* befinden sich 30 Stifte als Zähne angebracht, welche ein auf der Nabe des Daumenrades befindlicher Mitnehmer *q* in der Weise erfasst, dass bei jeder vollen Umdrehung des 10theiligen Daumenrades die Scheibe *n* um einen Zahn weiter geschoben wird. Nach 12 Umdrehungen des Daumenrades wird schliesslich der Ausschnitt der Scheibe *n* so weit herumgedreht sein, dass die Sperrklinke *m* in den Ausschnitt einfallen und gleichzeitig einen Daumen des Daumenrades festhalten kann. Es geschieht dies in dem Augenblicke, wo der Hammer nahezu in seiner höchsten Stellung sich befindet und die leichte Herausnahme des den eingeschlagenen Probekörper fassenden Formkasten gestattet. — Zur Aufnahme der Mörtelmasse des Probekörpers dient ein in zwei Theile *x* und *y* (Fig. 200) zerlegbarer, gehobelter, gusseiserner Formkasten *A* (Fig. 197) für Würfel mit 50 Quadratcentim. Seitenfläche. Derselbe ist mit einem Aufsatzkasten *E* von gleichen Abmessungen versehen, welcher durch vier passend angebrachte Federn mit dem unteren, dem eigentlichen Formkasten lösbar verbunden ist. Der Formkasten mit seinem Aufsatze wird von einer gehobelten, mit einem Anschläge *C* versehenen Unterlagsplatte *B* aufgenommen und auf derselben mittels der Flügelschrauben *D* festgespannt. Die aufzugebende Mörtelmasse ist so zu bemessen, dass der Formkasten nebst Aufsatzkasten nahezu durch den mit einem Löffel leicht einzubringenden Mörtel gefüllt ist, was für gewöhnliche Cement-Normen-Mörtel durch etwa 830 Grm. Mörtelmasse erreicht wird. — Zur Aufnahme der Hammerschläge und zur gleichmässigen Vertheilung derselben über die Mörtelmasse dient die Ambosplatte *G*, welche in den gefüllten Aufsatz vorsichtig einzubringen und mit der Hand so weit in denselben einzudrücken ist, dass ihre Oberkante mit der Oberkante des Aufsatzes in einer Ebene liegt. Der auf diese Weise gefüllte und in die Unterlagsplatte *B* gespannte Formkasten wird jetzt mit derselben so in den Apparat gebracht, dass die Aussparungen der Platte *B* durch die Leisten *r* der Grundplatte *a* des Apparates ausgefüllt

werden. Hierauf wird der linke Theil der Sperrklinken so weit angehoben, dass die Nase am Ende des rechten Theiles derselben aus dem Ausschnitte der Scheibe *n* heraustritt, die Kurbel *o* an den Anschlagstift *p* gebracht und das Rädervorgelege mit Daumenrad mittels der Kurbel *k* in eine langsame Bewegung gesetzt, so dass jeder Hammerschlag voll zur Wirkung gelangt, was übrigens durch die Art der Anordnung des Apparates schon vorgeschrieben ist. Die Dauer der Bewegung bezieh. die Anzahl der Schläge wird durch das Einfallen des oben besprochenen Sperrklinkenmechanismus bemessen; derselbe ist auf 120 Schläge festgelegt, gestattet aber durch Versetzung des Anschlagstiftes *p* jede beliebige Veränderung der Schläge von 10 zu 10. — Nach erfolgter Ausrückung des Hammers ist die Unterlagsplatte *B* mit dem darauf gespannten Formkasten aus dem Apparate zu nehmen und der Aufsatzkasten vorsichtig nach oben abziehen, indem man mit Vortheil einen kleinen, etwa 45 Millim. dicken Holzklotz auf die Ambosplatte bringt, beide Hände so an den Aufsatzkasten legt, dass die Daumen den Holzklotz nach unten drücken, während die übrigen Finger — den Aufsatz von aussen berührend — das Abziehen des Aufsatzkastens nach oben bewirken. Es erfolgt jetzt die Entfernung des Holzklotzes von der Ambosplatte, hierauf das Abziehen der letzteren und schliesslich das bekannte Abschneiden und Glätten des eingeschlagenen Mörtelwürfels. Eine der Flügelschrauben der Unterlagsplatte *B* wird gelöst, der Formkasten herausgezogen und in der üblichen Weise weiter behandelt. — Bei der Benutzung des Apparates kommt es wesentlich darauf an, die für ein Versuchstück zu gebende Mörtelmasse und auch die Anzahl der Hammerschläge zu bestimmen, welche zur angemessenen Verdichtung der Mörtelmasse erforderlich sind. Aus diesem Grunde wurden zunächst Normenzugproben aus:

250 Grm. Cement + 750 Grm. Normalsand + 100 Grm. Wasser
 250 „ „ + 750 „ „ + 90 „ „

durch Handarbeit hergestellt. Die Anfertigung der Druckproben erfolgt hierauf mittels des Apparates, wobei als Ausgangspunkt 820 Grm. fertig mit 10 Proc. Wasser angemachte Mörtelmasse und nur soviel Schläge (50) gegeben wurden, als die Mörtelmasse beanspruchte, um den Austritt des Wassers an der Aufsatzstelle des Formkastens erkennen zu lassen. Hierauf wurden für 3 weitere Versuchsreihen Mörtelmasse und Hammerschläge ansteigend vermehrt und schliesslich auch den vorerwähnten mit 9 Proc. Wasser eingeschlagenen Mörtelzugproben noch 3 Versuchsreihen für Druck gegenüber gestellt. Aus beiden letzteren Versuchsreihen folgt als Verhältniss der mittleren Zug- und Druckfestigkeit:

für 7 Tage alte Proben $14,53 : 137,7 = 1 : 9,477$
 „ 28 „ „ „ $18,27 : 210,2 = 1 : 11,505$
 „ 7 „ „ „ $15,42 : 143,7 = 1 : 9,319$
 „ 28 „ „ „ $19,97 : 215,8 = 1 : 10,806$

Auch zur Herstellung der Zugproben ist ein Formkasten mit Aufsatzkasten ausgeführt worden, welcher in durchaus gleicher Weise wie

die Würfel-Formkasten mit dem Apparate in Verbindung gebracht werden kann. Der für die Würfelproben benutzte 2 Kilogrm. schwere Hammer wird zur Herstellung der Zugproben durch einen 1 Kilogrm. schweren Hammer ersetzt und im Uebrigen so verfahren wie bei der Anfertigung der Druckproben.

Dem Protokolle der Verhandlungen des Vereins deutscher Cementfabrikanten und der Section für Cement des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln, Thonwaaren, Kalk und Cement am 19. u. 20. Febr. 1885 sind folgende bemerkenswerthe Mittheilungen entnommen.

Zur Beurtheilung des Böhme'schen Rammapparates wurde eine Cementprobe in derselben Weise von Delbrück(I), Böhme(II), Toepffer(III), R. Dyckerhoff(IV) und Gebr. Heyn(V) untersucht. Der Mörtel wurde beim Anmachen 5 Minuten durchgearbeitet, dann in die zerlegbare Kastenform gebracht, um einen Würfel von 50 Quadratcentim. Seitenfläche zu erhalten. Die Probekörper blieben 24 Stunden in der Form an der Luft, dann 6 Tage unter Wasser, um schliesslich zerdrückt zu werden. Im Mittel wurden folgende Ziffern erhalten:

Name und Prüfungs-Maschine	100 Cement, 300 Normal-sand, 40 Wasser (10 Proc.) 860 Grm. Mörtelmasse		100 Cement, 300 Normal-sand, 36 Wasser (9 Proc.) 860 Grm. Mörtelmasse	
	1 Kilogrm. Hammer 300 Schläge	2 Kilogrm. Hammer 150 Schläge	1 Kilogrm. Hammer 300 Schläge	2 Kilogrm. Hammer 150 Schläge
I. 500fache Schickert'sche Hebelpresse	139	133	149	147
II. Hydraulische Presse	136	133	148	144
III. Hydraulische Presse	139	130	139	128
IV. 500fache Schickert'sche Hebelpresse	134	140	142	149
V. 400fache Schickert'sche Hebelpresse	132	122	134	123

Diese Versuche bestätigen, dass der Grad der Verdichtung der Probekörper zuverlässiger ausfallen muss, wenn eine grössere Anzahl leichterer Schläge in Anwendung kommt, als bei geringer Schlagzahl von grösserem Gewichte, eine Erscheinung, welche zweifellos im engsten Zusammenhange steht mit dem Wesen der zu verdichtenden Kornmassen, die ihrer Natur nach eine gewisse Zeit zur gleichmässigen Lagerung und Schichtung

unter dem Einflusse der zur Verdichtung abgegebenen Schläge beansprucht werden.

R. Dyckerhoff hat den Wasserzusatz festgestellt. 750 Grm. trockener Mörtel erfordern, um bei 15 Schlägen mit einem Rammklotz von 10 Kilogramm bei 50 Centim. Fallhöhe eben Wasser aus der Form austreten zu lassen. Zu den Versuchen dienten 10 Cementsorten von verschiedenem Alter mit möglichst verschiedener Mahlung.

Cementsorte	Bindezeit Min.	Proc. Rückstand auf 5000 900 Maschen auf 1 Qu.-C.		Wasser- Zusatz Proc.	Der Cement hatte gelagert
I	540	20,5	3,0	9,75	6 Monat
Ia desgl. gefeint .	540	0	0	9,5	
II	30	26,5	4,0	10,0	
III	480	25,0	2,0	10,0	7 Monat
IV	420	18,5	5,2	10,0	
V	720	15,5	1,0	10,0	
VI	600	30,5	4,0	9,75	9 Monat
VII	180	20,0	3,3	9,75	9 Monat
VIII	300	40,5	16,5	10,0	
IX	360	38,5	7,0	10,0	
X	420	35,0	6,3	10,0	

Man ersieht daraus, dass der Wasserzusatz bei den Cementen des Handels (von 15 bis 40 Proc. Rückstand auf dem Siebe von 5000 Maschen) nur zwischen 9,75 und 10 Proc. schwankt und nur der künstlich gefeinte Cement Ia, welcher vollständig durch das 5000-Maschen-sieb ging, 9,5 Proc. Wasser brauchte. Dyckerhoff ist deshalb der Meinung, dass man den in den Normen festgesetzten Wasserzusatz für Portlandcement beibehalten soll, da es unzweifelhaft zu weit grösseren Fehlern führen würde, wenn der Wasserzusatz in das Belieben des Experimentirenden gestellt wird, als wenn der eine oder andere Cement wirklich einmal 0,25 Proc. Wasser zu wenig oder zu viel erhalten sollte.

Um den Einfluss der verschiedenen Art des Rammens der Druckprobekörper auf die Festigkeit zu prüfen, wurden 4 verschiedene Cemente in folgender Weise untersucht:

1) Handarbeit, 24 kräftige Schläge mit einem Hammer von 500 Grm. an einen die ganze Form ausfüllenden Stempel und darauf folgendes Bearbeiten des Probekörpers bis zum Elastischwerden.

2) 150 Schläge mit Böhme's Hammerapparat. Hammer 2 Kilogramm. Fallhöhe 20 Centim.

3) 15 Schläge mit Tetmajer's Rammapparat. Rammklotz 10 Kilogramm. Fallhöhe 50 Centim., mithin verrichtete Arbeit 75 mk. (J. 1884. 701).

4) 75 Schläge mit Tetmajer's Rammapparat. Rammklotz 10 Kilogramm. Fallhöhe 10 Centim., mithin verrichtete Arbeit ebenfalls 75 mk.

Der Mörtel aus 1 Th. Cement und 3 Th. Sand wurde mit 10 Proc. Wasser 5 Minuten lang durchgearbeitet, dann zu Würfeln von 50 Quadratcentim. Fläche geformt:

Cementsorte	Druckfestigkeit nach 28 Tagen k/qc				Spec. Gewicht der Proben			
	Handarbeit	Schlagapparat 150 Schläge	Rammapparat 75 mk 15 Schläge	Rammapparat 75 mk 75 Schläge	Handarbeit	Schlagapparat 150 Schläge	Rammapparat 75 mk 15 Schläge	Rammapparat 75 mk 75 Schläge
A	224,0	260,0	262,0	316,0	2,243	2,249	2,298	2,286
B	184,8	206,4	196,5	235,1	2,235	2,231	2,286	2,286
C	144,0	152,0	154,3	189,4	2,246	2,258	2,303	2,308
D	140,0	151,2	153,5	196,7	2,247	2,252	2,315	2,319

Wenn demnach mit demselben Cemente an verschiedenen Versuchsstellen gleiche Festigkeiten erzielt werden sollen, so kommt es nicht allein darauf an, dass Probekörper von gleichem specifischem Gewicht hergestellt werden, wie bisher angenommen, oder dass bei Erzeugung der Probekörper die gleiche Arbeit aufgewendet wird, sondern es muss derselbe Arbeitsaufwand auch in derselben Weise geleistet werden. Wenn man also dazu übergeht, in Zukunft die Probekörper durch maschinelle Arbeit anzufertigen, so wird es nicht allein auf das Maass der aufzuwendenden Arbeit ankommen, sondern auch darauf, in welcher Weise die Arbeit ausgeführt werden soll und nur, wenn man sich ohne alle Abweichungen genau an eine vorgeschriebene Methode hält, wird man zu übereinstimmenden Ergebnissen gelangen.

Nach E. Dyckerhoff hat die Art der Einfüllung des Cementmörtels in die Formen einen wesentlichen Einfluss auf die Festigkeit der Proben. Ein nur schwach angefeuchteter Mörtel wird durch das fortgesetzte Schlagen dichter und dichter und zwar werden in dem Falle mit schwach gebrannten Cementen, welche mehr staubfeine Theile haben, dichtere Körper erzielt als mit den stärker gebrannten Cementen und Dichtigkeit ist Festigkeit. Bereitet man den Mörtel mit mehr Wasserzusatz, so wird, sobald der Mörtel eine gewisse Festigkeit erreicht hat, die Dichtigkeit selbst bei lange fortgesetztem Schlagen wenig mehr zunehmen und dann tritt der Augenblick ein, wo die mechanische Einwirkung nicht mehr von so hohem Einflusse auf die Festigkeit der Körper ist, und die wirkliche Güte, d. h. die Bindefähigkeit des Cementes kommt mehr zur Geltung. In der grossen Praxis wird kein Cement so trocken verarbeitet, wie es bei Anfertigung der Probekörper geschieht; es würde daher die Verwendung eines Mörtels mit möglichst hohem Wasserzusatz, wodurch die wirkliche Bindekraft des Cementes mehr zum Ausdruck kommt, zu empfehlen sein.

Nagel u. Kaemp in Hamburg haben einen dem Tetmajer'schen ähnlichen, aber verbesserten Rammapparat für Cementproben construiert. Ueber zwei durch Handkurbel oder durch Maschinenkraft betriebene Kettenräder *a* und *b* (Fig. 201 S. 616) ist eine zerlegbare Gliederkette gelegt, in welche an geeigneten Stellen Haken *f* eingehängt wer-

den. Diese Haken f sind dazu bestimmt, unter den oberen Rand des Rammgewichtes k zu fassen und dieses mit in die Höhe zu nehmen, solange bis der Haken f an den oberen Abweiser g anstreift. Da der Abweiser g den Haken f und mit demselben die Gliederkette zurück drückt, so wird das Rammgewicht k frei und fällt, an der runden Stange c geführt, auf den die Form e eindeckenden Amboss d herab. Durch Verstellen des Abweisers g hat man es ganz in seiner Hand, die Fallhöhe

Fig. 201

des Rammgewichtes genau nach Wunsch, also beispielsweise 10, 15, 20 Centim. u. s. f. zu stellen. Dabei ist es aber für diesen Rammapparat charakteristisch, dass bei einmal eingestelltem Abweiser g die Fallhöhe während der ganzen Rammdauer stets genau dieselbe bleibt, da der Abweiser g mit dem Ambosse d fest durch die Führungsstange c verbunden ist. Durch Auswechseln des Rammgewichtes einerseits, durch Wechseln der Fallhöhe andererseits kann man ermitteln, welchen Einfluss jeder dieser beiden Hauptfaktoren auf die Eigenschaften der Probekörper hat. Ob es vorthellhaft ist, in die Gliederkette 1, 2 oder mehrere Haken f einzusetzen, welche das Rammgewicht aufheben, hängt von der jedesmaligen Fallhöhe und der Geschwindigkeit ab, mit der an dem Apparate gedreht wird. Das Einsetzen der Haken f bezieh. das Ausschalten kann ohne weiteres an jedem Gliede der Kette geschehen. — Ferner ist der Rammapparat noch mit einem Zähl- und Lätwerke versehen, um die Zahl der Schläge nach Bedarf bezieh. nach Erfahrung einzustellen und selbst-

thätig anzumelden. Jedesmal, wenn ein Haken f an die tiefste Stelle unterhalb des Kettenrades b kommt, stösst es gegen das Flügelrad m und bewirkt dessen Drehung um eine Zahntheilung. Das Flügelrad m sitzt auf einer Drehachse n , deren rechts vorstehender Theil o mit Schraubengewinde versehen ist. In dieses Schraubengewinde ist ein Keilstück p als Schraubenmutter eingelegt, so dass bei jeder ganzen Umdrehung der Flügelradachse n das Keilstück um die Höhe eines Schraubenganges nach rechts geschoben wird. Die erste Figur zeigt das von der elastischen Schnur q getragene Keilstück p , in seiner äussersten Stellung rechts, bei welcher soeben durch Loslassen des zweiarmigen Hebels die Glocke s zum Läuten gebracht ist. Drückt man den Hebel r hinunter und bringt das Keilstück p , indem man es aus den Gewindegängen auslöst, nach links, so hat man es leicht, den Apparat ganz nach Bedarf auf 100, 200, 300 und mehr Rammelschläge einzustellen, indem man die linke Vorderkammer des Keilstückes p auf die an einer graduirten Skala abzulesenden Stelle wieder in das Schraubengewinde einlegt. — Hat das Flügelrad m beispielsweise (wie hier gezeichnet) 8 Flügel, so wird durch das Anstossen der auch das Rammgewicht hebenden Haken f bewirkt, dass mit je 8 Rammschlägen die Schraubenspindel o einmal herumgedreht, der Keil p also um eine Ganghöhe nach rechts gerückt ist. Der Doppelhebel r gleitet schliesslich, nämlich da, wo die Skala ihren Nullpunkt hat, vom Keile ab und schlägt an die Glocke s zum Zeichen, dass die gewünschte Zahl von Schlägen erfolgt ist. — Für Maschinenbetrieb ist das Kurbelrad t durch zwei Riemenscheiben ersetzt, deren eine sich auf der Achse lose drehen kann, während die andere fest mit der Achse verbunden ist. Derselbe Mechanismus, der das Läutewerk r in Bewegung setzt, stellt dann gleichzeitig den Ausrücker, durch welchen der Treibriemen selbstthätig von der Vollscheibe auf die Losscheibe übergeführt, die Rammthätigkeit also abgestellt wird.

Bezüglich der Normen (vgl. J. 1877. 608) werden folgende Abänderungsvorschläge gemacht:

1) Das Gewicht von Fässern, in welchen Portlandcement in den Handel gebracht wird, soll ein einheitliches sein; es sollen nur Normalfässer von 180 Kilogr. brutto und 170 Kilogr. netto und halbe Fässer von 90 Kilogr. brutto und 83 Kilogr. netto und Säcke von bestimmtem Gewichte von den Fabriken gepackt werden.

Streuverlust sowie etwaige Schwankungen im Einzelgewichte können bis zu 2 Proc. nicht beanstandet werden.

Die Fässer und Säcke sollen die Firma der betreffenden Fabrik und die Bezeichnung des Gewichtes mit deutlicher Schrift tragen.

2) Bindezeit. Je nach der Art der Verwendung kann Portlandcement langsam oder rasch bindend verlangt werden. Als langsam bindend sind solche Cemente zu bezeichnen, welche in 2 Stunden oder in längerer Zeit erst abbinden.

3) Volumenbeständigkeit: Portlandcement soll volumenbeständig sein. Als entscheidende Probe soll gelten, dass ein dünner, auf Glas ausgegossener Kuchen von reinem Cement, unter Wasser gelegt, auch nach längerer Beobachtungszeit durchaus keine Verkrümmungen oder Kantenrisse zeigen darf.

4) Feinheit der Mahlung: Portlandcement soll so fein gemahlen sein, dass eine Probe desselben auf einem Siebe von 900 Maschen auf 1 Quadratcentim.

höchstens 10 Proc. Rückstand hinterlässt. Die Drahtstärke des Siebes . . . Millim. betragen.

5) Prüfungen auf Bindekraft: Die Bindekraft von Portlandcemen soll durch Prüfung einer Mischung von Cement und Sand ermittelt werden. Prüfung soll auf Zug- und Druckfestigkeit nach einheitlicher Methode gesch. und zwar mittels Probekörper von gleicher Gestalt und gleichem Querschnitt mit gleichen Apparaten. Daneben empfiehlt es sich auch, die Festigkeit des Cementes festzustellen.

Die Zerreißungsproben sind an Probekörpern von 5 Quadratcentim. Querschnitt der Bruchfläche, die Druckproben an Würfeln von 50 Quadratcentim. Fläche vorzunehmen.

6) Zug- und Druckfestigkeit: Guter, langsam bindender Portlandcement soll bei der Probe mit 3 G.-Th. Normalsand auf 1 G.-Th. Cement nach 28 Tagen Erhärtung (1 Tag an der Luft und 27 Tage unter Wasser) eine Mindestzugfestigkeit von 16 Kilogrammquadratcentim. haben.

Sehr lebhaft waren die Verhandlungen über die Druckfestigkeit. Delbrück empfahl 150 Kilogrammquadratcentim., welchem Vorschlage allgemein zugestimmt wurde, da die deutschen Cemente, mit Ausnahme der mit Schlacke verfälschten, diese Zahl weit übersteigen. Die Verhältnisszahl zwischen Druck- und Zugfestigkeit soll fallen gelassen werden, da sonst ein Cement mit hoher Zugfestigkeit als ungenügend erscheinen könnte. Nach R. Dyckerhoff entspricht eine Zugfestigkeit von 16 Kilogr. bei normalem Portlandcement eine Druckfestigkeit von mindestens 150 Kilogrammquadratcentim., wenn Würfel von 50 Quadratcentim. Fläche benutzt und wenn die Druckproben ebenfalls stark bearbeitet werden wie die Zugproben. Der bisherige Normalsand soll beibehalten werden.

Delbrück hat, von der Ansicht ausgehend, dass die von Michaëlis vertriebenen Zusätze lediglich durch ihre feine Vertheilung wirken, einen fein gepulverten Thon und Ziegelsteine zugesetzt, welche thatsächlich folgende Festigkeitssteigerung zeigten:

100 Cement, 300 Normalsand	gaben im Mittel nach 7 Tagen	18.3 k/qc.
90 „ 300 „ und 10 Thon	„	21.1 „
90 „ 300 „ und 10 Ziegelerde	„	21.6 „

Die Untersuchung der Stoffe, welche Michaëlis als Geheimmittel zum Preise von 2000 bis 15 000 Mark für jede Fabrik anbietet, ergab völlige Abwesenheit „verbindungsfähiger“ SiO_2 , wohl aber zeigten sich die Stoffe durch ausserordentlich feine mechanische Vertheilung aus. Die Versuche mit demselben Cemente, wie oben angeführt, gaben die nachfolgenden Ziffern:

	100 Cement	90 Cement, 10 Zusatz	90 Cement, 10 Zusatz	
	300 Sand	A I Michaëlis, 300 Sand	A II Michaëlis, 300 Sand	
Nach 7 Tagen	{	18,3	21,5	22,7
Durchschnitt				

Da nun auch die chemische Untersuchung eine auffallende Ähnlichkeit mit dem einen der obigen Stoffe nachweist, soll man da nicht bei der Uebereinstimmung der Festigkeitszahlen zu dem Schlusse berechtigt sein, dass auch die Michaëlis'schen Geheimmittel mechanisch wirken? — Man könnte die Behauptung aufstellen, dass

ja eine Verbesserung durch Zuschläge annehmbar und es ganz gleichgültig sei, ob dieselbe durch chemische oder mechanische Einwirkungen herbeigeführt werde. Dagegen sind folgende Einwendungen zu erheben: 1) Eine so feine Zerkleinerung auch der weichen Zuschlagskörper ist äusserst kostspielig und würde von dem Fabrikanten sicher nicht ausgeführt werden. Sobald aber diese Körper in gröberer Form zugemischt werden, verschlechtern sie die Güte des Cementes erheblich. 2) Die Verbesserung zeigt sich überhaupt nur bei einer Zumischung von 10 bis höchstens 15 Proc.; von da ab wirkt der Zusatz entschieden verschlechternd. Der gewinnsüchtige Fabrikant begnügt sich aber erfahrungsmässig mit so geringen Zusätzen nicht, namentlich wo er glaubt, sich der Controle entziehen zu können. 3) Diese Zumischung fremder, das Wasser aufsaugender, aber nicht chemisch bindender Körper in dem Cemente werden sicherlich seine Wetterbeständigkeit gegen Frost und Hitze wesentlich beeinträchtigen, also den Cement in seinen wichtigsten Eigenschaften verschlechtern, trotz einer Erhöhung der Zugfestigkeit. 4) Die Erhöhungen der Zugfähigkeit treten nur ein bei Anwendung des Normalsandes, welchem durch Absiebung auf einem Siebe von 120 Maschen auf 1 Quadratcentim. alle feinen Theile entzogen sind. Sie vermindern sich in dem Maasse, als in den in der Baupraxis angewendeten Sandsorten diese feinen Theile enthalten sind. Sie fangen an, den Mörtel zu verschlechtern, sobald der Sand schon an sich eine erhebliche Menge feinsten Theile enthält. Es ist hinreichend bekannt, dass solche Sandsorten viel höhere Festigkeit geben als der Normalsand; aber ebenso weis jeder Baumeister, dass er trotzdem solchen Sand nicht anwenden darf, sondern die feinen Theile auswaschen muss, wenn er einen frost- und wetterbeständigen Mörtel erhalten will. Der Cementfabrikant gibt stets die Vorschrift, sein Cement solle nur mit einem ausgewaschenen Sande verarbeitet werden, und nun will er selbst die Stoffe, welche er dem Baumeister befiehlt, zu entfernen, seiner Waare wieder vorher zusetzen und sich noch mit theuerem Gelde bezahlen lassen. — Aus allen diesen Gründen bekämpft Delbrück nach wie vor jeden Zusatz fremder Stoffe zum Portlandcemente. Will man die Zugfestigkeit seines Fabrikates erhöhen, so setze man demselben staubfein gemahlenen Cement zu, d. h. man mahle überhaupt feiner; dies ist sehr theuer, aber auch bei weitem wirkungsvoller; es ist reell und ehrlich, während alle anderen Zusätze unabänderlich zum Betrüge und zur Fälschung führen (S. 625). Nachdem zahlreiche Versuche ergeben haben, dass sogar solche Stoffe, welche in Folge ihres Gehaltes an verbindungsfähiger Kieselsäure mit Kalk gut erhärten, als Trass, Puzzolane, Santorinerde und granulirte Hohofenschlacken, in der Feinheit von Cement angewendet, die Festigkeit von normalem Portlandcement bei der Normen-Probe verschlechtern, hat Delbrück weitere Versuche mit verschiedenen Stoffen auch in so hoher Feinheit angestellt, wie man dieselbe in der Praxis nicht mehr anwenden wird. Es ergab sich bei diesen Versuchen, dass alle untersuchten Stoffe die Festigkeit um so weniger verringern,

je feiner sie gemahlen sind. Steigert man die Feinheit so weit, dass alles leicht durch ein Sieb von 5000 Maschen geht, so erhält man z. B. bei Zusatz von 15 Proc. Sand zum Cement sogar eine Steigerung der Festigkeit von etwa 1 Kilogramm bei der Normenprobe. Granulirte Schlacke ebenso weit gefeint, steigerte bei dem gleichen Zusatze die Festigkeit auch nur um etwa 1 Kilogramm. Fernere Versuche ergaben, dass ausser Ultramarin noch verschiedene andere fein pulverige Stoffe sich herstellen lassen, welche die Festigkeit von Mörtel aus Portlandcement und Sand steigern können. Es lassen sich z. B. aus Kieselsäure, Thonerde, sowie aus Mischungen dieser Stoffe mit granulirten Schlacken und anderen staubfeinen Körpern Zuschläge herstellen, welche in gewissen Procenten sätzen beigemischt die Zug- und Druckfestigkeit des Cement-Sand-Mörtels bei der üblichen Prüfungsweise erhöhen. Es hat sich aber gezeigt, dass gerade die Mischungen, welche bei Wassererhärtung eine Festigkeitssteigerung ergaben, sich wesentlich ungünstiger verhielten, wenn die Proben 2 Wochen unter Wasser und dann an der Luft erhärteten, und dass die Zuschläge, welche die Festigkeit des Mörtels aus Cement und Sand steigerten, die Festigkeit des Cementes an sich verschlechterten.

Meyer hat die von Michaëlis behauptete Gegenwart von freiem Kalk im Cemente dadurch geprüft, dass er die Wassermengen bestimmte, welche der Cement unter gewissen Verhältnissen bindet. Cement wurde in einem genau bestimmten Verhältnisse mit Wasser angerührt, auf Platten gegossen und diese unmittelbar nach dem Abbinden, nach 3, 7 und 70 Tagen untersucht. Die Proben wurden gewogen, ein Theil zerrieben, auf 100°, 120°, 150° und 250° bis 270° erwärmt. Bei Einhaltung der Temperaturen 100°, 120°, 150° traten aber nach mehrstündigem Erhitzen immer wieder kleine Gewichtsabnahmen ein. Bei 100° getrockneter Cement nahm bei 120° und der bei 120° getrocknete bei 150° wieder ab; bei 250° bis 270° entwich bis auf einen kleinen Rest die Feuchtigkeit. Je älter der Cementkuchen war, je grösser war die Wassermenge, welche bei 150° gebunden blieb. Diese Mengen betrugen nach dem Abbinden 4,5 Proc., nach 3 Tagen 8 Proc., nach 7 Tagen 12,5 Proc. und nach 70 Tagen 16 Proc. Wasser. Dieses Verhalten deutet mehr auf die Bildung Zeolith artiger Verbindungen als auf einen Gehalt an freiem Kalk. Sandkörner, auf 150° erhitzt, nehmen nicht an Festigkeit ab. Ein Zusatz von 2 bis 5 Proc. gefällter oder dialysirter Kieselsäure ergab keinerlei Festigkeitszunahme des Cementes.

R. Dyckerhoff berichtet zunächst über die von Fresenius ausgeführten Versuche über den Nachweis von Beimischungen zum Portlandcemente (vgl. J. 1884. 709). Hiernach haben sich die früher aufgestellten Grenzwerte bis jetzt als zutreffend erwiesen. Bei der Bestimmung der Alkalinität der Wasserlösung ist Lackmus anzuwenden, da Phenolphthalein etwas höhere Werte gibt. — Der Einfluss von zugemischtem Braunstein wurde deshalb geprüft, w-

möglichenfalls versucht werden könnte, die zur Auffindung des Schlackenmehles besonders wichtige Reaction mit Chamäleonlösung dadurch zu verhindern, dass dem Portlandcemente gleichzeitig Schlackenmehl und Braunstein zugesetzt werde. Die folgenden Versuche, zu denen ein hochprocentiger, fein gepulverter Braunstein verwendet wurde, ergeben, dass sich zwar ein etwas geringerer Chamäleonverbrauch durch Zumischung von Braunstein erreichen lässt, dass aber auf diese Weise nur dann die Entdeckung irgend erheblicher Mengen Schlackenmehl verhindert werden kann, wenn man ziemlich viel Braunstein zusetzt. Man würde einen solchen Zusatz schon an der dunkleren Farbe des Cementes sofort erkennen, im Uebrigen ohne weiteres auf einen solchen Braunsteingehalt leicht durch die verhältnissmässig bedeutende Chlorentwicklung beim Erhitzen mit Salzsäure oder die starke Grünfärbung beim Schmelzen einer Probe des Cementes mit kohlensaurem Natron an der Luft aufmerksam werden. Je 1 Grm. nachfolgender Stoffe gebrauchte von einer Permanganatlösung:

Schlackenmehl	14,65 Kubikcentim.
Mischung von 90 Th. Schlackenmehl und 10 Th. Braunstein	8,47 „
„ „ 80 „ „ 20 „ „	6,12 „
Mischung A (80 Th. Portland und 20 Th. Schlackenmehl)	3,60 „
95 Th. Mischung A und 5 Th. Braunstein	3,20 „
90 „ „ A „ 10 „ „	2,65 „

Romancement, Steinkohlenschlacke und Puzzolancement verhalten sich ebenfalls anders als Portlandcement:

Bezeichnung	Spec. Gew.	Glühverlust Proc.	Alkalinität der Wasserlösung von 0,5 Grm. entspr. 0,1 Kubikcentim. Normalsäure	1 Grm. verbraucht Normal-säure Kubikcentim.	1 Grm. reducirt Milligramm. übermangansaures Kali	3 Grm. absorbiren Milligramm. Kohlensäure
Roman-Cement A . .	3,08	8,44	4,70	20,55	—	1,7
Desgl. B . .	2,80	14,28	6,30	15,45	—	4,1
Desgl. C. . .	3,06	6,33	4,40	16,52	—	2,8
Steinkohlenschlacke .	2,69	0,41	0,82	1,80	12,40	2,7
Puzzolancement . .	2,66	6,73	15,27	24,12	27,90	10,0

Die Untersuchung verschieden stark gebrannter Cemente der gleichen Rohmischung aus 3 Fabriken lieferte folgende Ergebnisse: (siehe Tabelle Seite 622).

Bei I und II liegen die Werthe der leicht und scharf gesinterten Proben in den aufgestellten Grenzwerthen, die noch nicht bis zur Sinterung gebrannten und die überbrannten weichen davon erheblich ab. Die bei III erhaltenen Endzahlen liegen nur bei der als „ganz stark ge-

Fabrik	Bezeichnung	Spec. Gew.	Glüh-verlust	Alkalinität der Wasser-lösung von 0,5 Grm. entspr. 0,1 Kubik-centim. Normalsäure	1 Grm. ver-braucht Normal-säure Kubik-centim.	1 Grm. reducirt Milligramm. überman-gansaaures Kali	3 Grm. al-sorbiren Milligramm Kohlen-säure
I	Noch nicht gesintert	2,93	3,59	7,86	20,2	0,82	2,1
	Leicht gesintert	3,105	0,66	3,71	20,3	2,83	0,3
	Scharf gesintert	3,115	0,27	3,74	21,6	1,19	0,0
	Ueberbrannt	3,05	0,65	2,75	18,32	0,74	5,8
II	Noch nicht gesintert	3,04	1,47	7,5	17,8	0,87	0,9
	Leicht gesintert	3,15	0,59	3,64	20,5	0,81	0,3
	Scharf gesintert	3,18	0,19	5,09	19,8	0,94	0,0
	Ueberbrannt	3,05	0,28	1,57	23,18	0,91	0,0
III	Leicht gesintert	2,92	5,89	6,3	18,1	0,62	31,1
	Stark gesintert	3,00	2,36	4,3	21,0	0,65	15,7
	Ganz stark gesintert	3,19	0,24	2,7	18,9	0,97	1,9

sintert“ bezeichneten Probe in den Grenzwerten, während jene der schwächer gebrannten Stücke denen der Produkte der Fabriken I und II gleichen, welche als noch nicht gesintert bezeichnet waren. Diese Produkte der Fabrik III unterscheiden sich von den noch nicht gesinterten Proben I und II nur durch ihre bedeutend grössere Aufnahmefähigkeit für Kohlensäure. Sei es nun, dass der Begriff der Sinterung von verschiedenen Seiten verschieden aufgefasst wird, sei es, dass die Unterschiede zwischen I, II und III sich durch die verschiedene Mischung der Rohmaterialien erklärt, so viel ergibt sich aus diesen Zahlen, dass eine Abweichung von den Grenzwerten zunächst nur beweist, dass ein Produkt von anderem Charakter als der jener 12 Portlandcemente vorliegt; aber es kann dieses Produkt ebenso gut entstanden sein durch Vermischen eines fertigen Portlandcementes von dem Charakter der früher untersuchten mit einem fremden Zumischmittel, als durch zu schwaches Brennen oder auch durch eine andere Rohmischung. Es bedarf also zunächst einer schärferen Fassung des Begriffes „Portlandcement“ (vgl. S. 630).

Nach Versuchen von Meyer hatte der im Laufe eines Jahres von

der Fabrik Germania in Lehrte hergestellte Cement 3,12 bis 3,15 spec. Gew., die Alkalinität betrug 5,3 bis 6,5 Kubikcentim., der Verbrauch an Normalsäure 19,4 bis 22,2 Kubikcentim., an übermangansaurem Kalium 1,2 bis 1,4 Milligrm., die Kohlensäureaufnahme 2 Milligrm. Wenn man 1 Grm. des zu untersuchenden Cementes mit 1 Liter Wasser 1 Stunde lang unter Umschütteln stehen lässt, dann die klare Lösung nach entsprechender Verdünnung mit Seife titirt, so verbraucht man bedeutend mehr Seifenlösung bis zur Schaumbildung bei reinem Cemente als bei Schlackenmehl haltigem.

Fresenius hat ferner 4 Proben aus der Heidelberger Cementfabrik untersucht und zwar abgelagerten, gebrannten Cement bis zur eben erfolgten Sinterung gebrannt (I), desgleichen bis zur starken Sinterung (II), desgleichen schärfster Brand (III) und Cement von der Oberfläche eines Haufens genommen (IV):

	I	II	III	IV
Specifisches Gewicht	2,92	3,00	3,19	2,99
Glühverlust Proc.	5,39	2,36	0,24	4,32
0,5 Grm. geben an Wasser alkalisch reagirende Substanz ab, entspr. 0,1 Normalsäure Kubikcentim.	6,3	4,3	2,7	9,6
1 Grm. neutralisirte Normalsäure Kubikcentim.	18,1	21,0	18,9	19,5
1 Grm. verbraucht übermangansaures Kali Milligrm.	0,62	0,65	0,97	1,18
3 Grm. absorbiren Kohlensäure . . . Milligrm.	31,1	15,7	1,9	7,3

Scharf gebrannter Cement (I), leicht gebrannter Cement (II) und noch nicht zu Cement gebrannte Stücke (III) aus zwei anderen Fabriken lieferten folgende Ziffern für die gleichen Posten:

I	II	III	I	II	III
3,105	3,105	2,93	3,18	3,15	3,04
0,27	0,66	3,59 Proc.	0,19	0,60	1,47 Proc.
2,9	3,2	10,4 Kubikcentim.	3,5	3,2	7,01 Kubikcentim.
21,6	20,3	20,2 Kubikcentim.	19,8	20,5	17,80 Kubikcentim.
1,19	2,83	0,82 Milligrm.	0,94	0,81	0,87 Milligrm.
0,0	0,3	2,10 Milligrm.	0,0	0,3	0,90 Milligrm.

Leicht gebrannter oder noch nicht gar gebrannter Cement verhält sich also wie Gemische von Portlandcement mit hydraulischem Kalk.

Schott hat gefunden, dass das Eigengewicht des Cementes abhängig ist vom Glühverluste und sich sogar aus diesem durch Rechnung finden lässt, wenn man denselben auf Wasser oder Kohlensäure bezieht. H. Delbrück bemerkt dazu, wenn diese Verringerung des Eigengewichtes nur in einem mechanischen Gehalte liegt, nämlich der grösseren Fähigkeit dieser Cemente, in gesintertem Zustande Kohlensäure und auch wohl Wasser anzuziehen, so wäre in dieser Weise sehr leicht eine Veränderung der Normen vorzunehmen, dass diese gesinterten Stücke erst durch ein Glühen von Kohlensäure und Wasser zu befreien wären und dann erst das specifische Gewicht festzustellen wäre.

Nach R. Dyckerhoff haben selbst leicht gesinterte Stücke von Portlandcement ein Eigengewicht von 3,1. Ist dasselbe geringer, so ist entweder der Cement nicht bis zur Sinterung gebrannt, oder die Mischung

von Kalk und Thon ist nicht diejenige von Portlandcement. In frisch gebranntem Zustande hat normaler Portlandcement ein höheres Eigengewicht als 3,1; durch das Lagern nimmt dasselbe bekanntlich etwas ab, wird aber bei gut gebranntem Portlandcemente auch bei längeren Lagern in der üblichen Verpackung immer noch 3,1 betragen. Die von Fresenius untersuchten, leicht und scharf gesinterten Klinker der Marken A und B lagerten bis zur Prüfung 6 Wochen und es ergab sich auch die leicht gesinterten Stücke immer noch 3,1. Von dem vorigen Jahre von Fresenius untersuchten 12 CEMENTEN hatten mehrere, nachdem sie aus dem Handel bezogen waren, noch einige Monate bis zur Prüfung gelagert; auch diese wiesen über 3,1 spec. Gew. auf. Da die untersuchten 12 CEMENTE aus den verschiedensten Gegenden Deutschlands, aus England und Frankreich stammten, aus den verschiedensten Stoffen und auf verschiedene Weise hergestellt wurden, so sind dieselben als ausreichende Anzahl Muster von normalem Portlandcement anzusehen. Wie man schon früher nur den bis zur Sinterung gebrannten, natürlichen Cement Portlandcement nannte, so muß man auch bei den künstlichen Kalk und Thon haltigen Mischungen einen Unterschied je nach dem Grade des Brandes machen. Denn man kann ja auch künstliche Mischungen von Kalk und Thon herstellen, welche sich leicht brennen, und dann mehr dem Charakter von Romancement zuneigen.

Heintzel hat einen Cement untersucht, dessen Eigengewicht nach dem Austreiben von 2,79 Proc. Kohlensäure und Wasser aber 3,123.

Manske hält das Eigengewicht ebenfalls für sehr wichtig: wenn dasselbe nicht ausreicht, soll man die Festigkeitszahlen zu Hilfe nehmen. Lehrter Cement hatte 3,13 spec. Gew., als Festigkeit nach 7 Tagen 16,6 Kilogramm. und nach 28 Tagen 22,6 Kilogramm. Derselbe Cement mit 33 Proc. Hochofenschlacke gemischt, ergab nur 2,96 spec. Gewicht, die Festigkeit nach 7 Tagen 12 Kilogramm. und nach 28 Tagen 17,2 Kilogramm.

R. Dyckerhoff hebt hervor, dass ein Vergleich der Zahlen, welche an verschiedenen Stellen gefunden worden sind, nicht zulässig ist, solange nicht einheitliche Methoden der Prüfung festgestellt worden sind. Aus den zahlreichen Versuchen, welche in seinem Laboratorium von der gleichen Hand nach derselben Methode ausgeführt worden sind, geht hervor, dass bei CEMENTEN, welche ausserhalb der Grenzwerte von Fresenius liegen, der Quotient „Druck:Zug“ ein geringerer ist als bei normalen Portlandcementen. Als schlagendes Beispiel führt Dyckerhoff folgendes an: Von 6 CEMENTEN, welche ihm von Böhme zu vergleichenden Druckfestigkeitsbestimmungen eingesendet wurden, fand er bei 5 CEMENTEN die Druckfestigkeit (an Würfeln von 50 Quadratzentimeter) annähernd 10 mal so gross als die Zugfestigkeit, während bei einem CEMENT die Druckfestigkeit nur das 8fache der Zugfestigkeit betrug. Die Untersuchung ergab, dass letzterer ausserhalb der Grenzwerte lag.

Delbrück erinnert daran, dass Zug und Druck nicht allein über die Eigenschaften des Portlandcementes entscheidend sind, sondern dass diese nur bei der Vergleichung von Portlandcementen unter einander Werth haben. Man hat auf der Fabrik „Stern“ beobachtet, dass gemischte Cemente ausserordentlich wenig widerstandsfähig gegen Frost sind. Delbrück hat nun gefunden, dass alle mit Schlackenmehl versetzte Cemente, welche, auf einen Dachstein gestrichen, einen Tag in der Wärme erhärtet und dann der Witterung bei Frost ausgesetzt wurden, völlig gefroren, während alle reinen Cemente durchaus unbeschädigt blieben. Es wurden dann Proben in ein eisernes Gefäss gepackt und dieses in eine Eismischung gestellt. Die Temperatur im eisernen Gefässe fiel bald auf -11° und schon nach 2 Stunden ergab sich, dass alle gemischten Cemente nach dem Aufthauen erhebliche Risse zeigten. Die Proben wurden nun wieder angefeuchtet und von Neuem der Kälte ausgesetzt und es ergab sich nach einigen Stunden, dass alle mit Schlacke gemischten Cemente völlig erfroren waren, während alle anderen vollkommen wohl erhalten aus dieser Probe hervorgingen.

Andererseits hat sich gezeigt, dass gemischte Cemente auch eine höhere Erwärmung weit schlechter vertragen können als reine Portlandcemente. So berichtet Frühling, dass Cementbeton bei unmittelbarer Berührung mit der Flamme viel mehr Hitze aushalten könne, als man gewöhnlich annimmt, dass aber in dieser Hinsicht die mit Schlacken gemischten Cemente hinter den reinen Fabrikaten zurückstehen. Während reine Portlandcemente selbst nach Erhitzen bis zur Rothglut oft noch 50 Procent ihrer normalen Festigkeit behalten, wurden die reichlich mit Schlackenmehl vermischten Cemente mürbe und erlangten auch im Wasser nicht wieder die Festigkeit der reinen Cemente.

Heintzel bestätigt, dass mit Schlackenmehl gemischte Cemente gegen trockene Hitze empfindlicher sind als die reinen Cemente; sie unterliegen hier dem Schicksal der Trass- und Puzzolanmörtel, für welche Feuchtigkeit ein ungleich höheres Bedürfniss ist, als der reine Cement sie erfordert. Blankenstein hat die Erfahrung gemacht, dass mit Schlackenmehl versetzte Cemente in Bezug auf Wetterbeständigkeit und beim Putz sehr schlecht gehalten haben. R. Dyckerhoff hebt hervor, dass die gemischten Cemente, welche dem Froste nicht widerstanden, dem Handel entnommen waren.

Es wird dann folgende Erklärung über die Zumischung zu Cement beschlossen.

Die unterzeichneten Fabriken sehen sich veranlasst, gegenüber der Thatsache, dass bereits seit mehreren Jahren verschiedene Cementfabriken dem Portlandcemente nach dem Brennen fremde Körper zumischen und diese Mischung trotzdem unter dem Namen „Portlandcement“ in den Handel bringen, nachstehende Erklärung abzugeben:

1) Portlandcement ist ein Produkt, entstanden durch innige Mischung von Kalk und Thon haltigen Materialien als wesentlichsten Bestandtheilen, darauf folgendem Brennen bis zur Sinterung und Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit.

2) Jedes Produkt, welches auf andere Weise entstanden ist, als unter 1 angegeben, oder welchem nach dem Brennen fremde Körper beigemischt sind, ist

nicht als Portlandcement zu betrachten und der Verkauf derartiger Produkte unter der Bezeichnung „Portlandcement“ als eine Täuschung des Käufers zu zusehen.

3) Die von anderer Seite behauptete Verbesserung der Zug- und Druckfestigkeit von Cement durch Zuschläge, Compositionen u. s. w. ist um deswill in dieser Frage nicht als entscheidend zu betrachten, weil: a) die bei den Versuchen im Laboratorium gefundenen Festigkeitssteigerungen durch Zusatz von Stoffen erzielt sind, deren Ursprung nicht bekannt gegeben ist, von welchem darum nicht feststeht, ob sie mit den von den mischenden Fabriken in Wirklichkeit zugesetzten Stoffen identisch sind; b) die Procente der Zumischung bei den Versuchen geringe Sätze nicht überstiegen haben, während die gemischten Cemente des Handels bis 50 Proc. fremde Körper enthalten, und c) die in Wirklichkeit beigemischten von den mischenden Fabriken zugesetzten Körper, wie Hochofenschlacken, Thonschiefer, Porzellanerde, hydraulischer Kalk u. dgl., thatsächlich den Cement in mehrfachen Beziehungen verschlechtern.

4) Das Verfahren der Mischung ist geeignet, das Vertrauen des Publikums zu dem Portlandcemente vollständig zu erschüttern, da dasselbe nicht im Stande ist, den Grad der Zumischung und die Qualität des zugemischten Stoffes zu erkennen und zu prüfen.

5) Die unterzeichneten Firmen verpflichten sich unter einander und gegenüber ihren Abnehmern, nur solche Waare unter dem Namen „Portlandcement“ zu verkaufen, welche der Bestimmung unter 1 entspricht.

Ein Gypszusatz von höchstens 2 Proc. zur Regelung der Abbindezeit, welcher in allen oberschlesischen Cementfabriken angewendet wird, fällt nicht unter vorstehende Erklärung. Nach Frühling erhält man denselben Erfolg, ob man den Gyps vor oder nach dem Brennen zusetzt, während nach Versuchen von Herzog der vorherige Gypszusatz unangenehme Erscheinungen beim Brennen bewirken kann. Vor der Annahme der Fresenius'schen Grenzwerte wird vorläufig Abstand genommen. Der dritte Erklärungspunkt ist wesentlich als Antwort auf die Versuche von Tetmajer in Zürich aufzufassen, durch welche nur nachgewiesen wurde, dass es möglich ist, im Laboratorium Mischungen herzustellen, welche, bis zu 15 Proc. dem Cemente zugesetzt, die Zugfestigkeit desselben erhöhen können, was freilich längst bekannt war und niemals bestritten ist, aber zur Entscheidung der vorliegenden Frage nichts beiträgt. R. Dyckerhoff bemerkt dazu, wenn auch bewiesen werden sollte, dass ein Zuschlag, welcher praktisch verwendbar ist, bei 10 Proc. Menge eine Steigerung der Festigkeit ergibt, so ist damit noch nicht bewiesen, dass bei einem Zuschlage von 30, 40 oder 50 Proc. auch diese Festigkeit vorhanden ist; sie werde im Gegentheile viel geringer werden und man müsse daher, da sich in der Praxis die Beschaffenheit und Höhe des Zusatzes nicht nachprüfen lässt, sich gegen jeden Zusatz zum Portlandcemente aussprechen.

Dieser Erklärung sind durch Unterschrift beigetreten:
Unbedingt:

1. Stettiner Portland-Cement-Fabrik (4) ¹⁾.
2. Portland-Cement-Fabrik Dyckerhoff u. Söhne, Amöneburg bei Biebrich.
3. Portland-Cement-Fabrik vorm. Gebr. Heyn, Actien-Gesellschaft in Lützenburg.

1) Die eingeklammerten Zahlen hinter der Firma bezeichnen die Anttheile, entspr. je 50 000 Fass, geben somit einen Begriff von der Grösse der Fabrik.

4. Pommerscher Industrie-Verein auf Actien, Portland-Cement-Fabrik Stettin (6).
5. Portland-Cement-Fabrik A. Bernouilly, Wildau b. Eberswalde (1).
6. Portland-Cement-Fabrik „Stern“, Toepffer, Grawitz u. Co. Stettin (4).
7. Stettin-Bredower Portland-Cement-Fabrik Stettin (1).
8. Bonner Bergwerks- und Hütten-Verein, Cement-Fabrik Obercassel b. Bonn (4).
9. Portland-Cement-Fabrik Hemmoor bei Stade (6).
10. Oppelner Portland-Cement-Fabriken vorm. F. W. Grundmann, Oppeln (3).
11. Schlesische Actien-Gesellschaft für Portland-Cement-Fabrikation zu Groschowitz bei Oppeln (5).
12. Portland-Cement-Fabrik C. H. Böcking u. Dietzsch, Malstatt bei Saarbrücken (2).
13. Mannheimer Portland-Cement-Fabrik, Mannheim (4).
14. Portland-Cement-Werk Schifferdecker u. Söhne, Heidelberg (5).
15. Portland-Cement-Fabrik W. Feoge u. Gotthardt, Frankfurt a. M. (2).
16. „Adler“, Deutsche Portland-Cement-Fabrik Zossen (1).
17. Portland-Cement-Fabrik der Actien-Gesellschaft für Rheinisch-Westphälische Industrie in Beckum (2).
18. Lüdenscheider Portland-Cement-Fabrik bei Brügge (1).
19. Stuttgarter Cement-Fabrik Blaubeuren; G. Leube (4).
20. Portland-Cement-Fabrik „Germania“, H. Manske u. Co., Lehrte (3).
21. Portland-Cement-Fabrik Chr. Lothary Ww. u. Co., Weisenau b. Mainz (3).
22. L. Schottländer Portland-Cement-Fabrik, Oppeln (4).
23. Preussische Portland-Cement-Fabrik Reinh. Hochschultz Nachf., Neustadt i. Westpr. (1).
24. Actien-Gesellschaft Cimbria, Kopenhagen (1).
25. Portland-Cement-Fabrik A. Giesel u. Co., Oppeln (2).
26. Blaubeurener Cement-Fabrik in Ulm a. D.; E. Schwenk (1).
27. „Merkur“, Stettiner Portland-Cement- und Thonwaaren-Fabrik, Actien-Gesellschaft, Stettin (1).
28. Alsen'sche Portland-Cement-Fabriken Uetersen in Holstein und Hamburg.
29. Portland-Cement-Fabrik P. Aeg. Jordt, Flensburg (1).
30. Schweriner Portland-Cement-Fabrik Stehmann u. Liefmann, Wiekendorf b. Schwerin i. Meckl. (2).
31. Portland-Cement-Fabrik Fr. Sieger u. Co., Budenheim a. Rh. (1).
32. Portland-Cement-Fabrik „Ascania“, Nienburg a. S. (1).
33. Bauerwitzer Portland-Cement-Fabrik, Heinr. Bruck, Bauerwitz in Schlesien (1).
34. Portland-Cement-Fabrik Kunda in Estland; Dr. Lieven (1).
35. Portland-Cement-Fabrik Glouchorzsky, St. Petersburg (1).
36. Trubenhäuser Cement- und Gips-Fabrik von S. Lauckhardt, Cassel (1).
37. Trifailer Kohlenwerks-Gesellschaft; die Werksleitung der K. K. Priv. Cement-Fabrik (1).
38. Kuppenheimer Cement-Fabrik, C. F. Vogel, Kuppenheim bei Rastatt (1).
39. Breitenburger Portland-Cement-Fabrik; C. F. Jacobi u. P. Schöfer, Lägerdorf-Hamburg (1).
40. Société anonyme de Niel-on-Rupell. Ancienne Fabrique de Ciment Portland; Fosson u. Co., Anvers.
41. Portland-Cement-Fabrik Grodziec, Russ. Polen (1).
42. Portland-Cement-Fabrik C. Krebs; N./Ingelheim a. Rhein.
43. Narjes u. Bender in Kupferdreh, Portland-Cement-Fabrik.
44. Niederschlesische Portland-Cement-Fabrik Starcke u. Hoffmann, Hirschberg i. Schlesien.
45. Patent-Portland-Cement-Fabrik Ed. Fewer, Lägerdorf i. Holst.
46. Portland-Cement-Fabrik Gebr. Schmidt, Höxter.
47. Radotiner Portland-Cement-Fabrik, Radotin bei Prag.
48. Portland-Cement-Fabrik Mariaschein in Böhmen; H. G. Martini.
49. Portland-Cement-Fabrik Alois Kraft, Kufstein in Tirol.

50. Lägerdorfer Portland-Cement-Fabrik, Actien-Gesellschaft.

51. Achen-Vylener Portland-Cement-Werk Kalf, van Rey u. Scheinz
Aach

52. Vereinigte Königs- u. Laurahütte, Cement-Fabrik in Laurahütte.

53. Mittelsteiner Cement-Fabrik Freiherr von Lüttritz, Mittelstein i. G.
schaft Gl

54. Portland-Cement-Fabrik Gebr. Leube in Gartenau b. Salzburg.

55. Portland-Cement-Fabrik Brunckhorst u. Krogmann, Buxtehude.

Der Erklärung haben bedingt zugestimmt:

1. Portland-Cement-Fabrik Gössnitz in Sachsen.

Position 1., 2. und 5. unterzeichnet, dagegen

Position 3. und 4. abgelehnt.

2. Hannoversche Portland-Cement-Fabrik, Actien-Gesellschaft, vorm. Kuhl
mann u. Meyerstein, Hannov

Position 1. und 5. zugestimmt, dagegen

Position 2., 3. und 4. abgelehnt.

Die Unterschrift haben abgelehnt:

1. Portland-Cement-Fabrik und Ziegelei-Actien-Gesellschaft Pahlhude.

2. Höxter'sche Portland-Cement-Fabrik J. H. Eichwald Söhne, Höxter.

3. Vorwohler Portland-Cement-Fabrik, Holzminden.

Nach L. Tetmajer¹⁾ sind die von Fresenius aufgestellten Grenzwerte (S. 621) nicht zutreffend und daher werthlos. Er glaubt dass sich selbst gute Cemente durch passende Zusätze noch verbessern lassen (vgl. S. 626), hebt aber hervor, zur Verbesserung normaler Portlandcemente als Mörtelbildner, liege derzeit keine directe Veranlassung vor. Bezüglich rationeller Verwendung und Ausnutzung der technisch wichtigen Eigenschaften, insbesondere der Festigkeitsverhältnisse der modernen Bindemittel, hat das Baugewerbe mit der Entwicklung und den Fortschritten der einschlägigen Industrien keineswegs gleichen Schritt gehalten. Solange aber das Baugewerbe die jetzt schon gebotenen Festigkeitsverhältnisse der hydraulischen Bindemittel direkt oder in Form verlängerter Mörtel auszunützen nicht vermag, bleibt auch der Werth einer thatsächlichen Verbesserung so lange bedeutungslos. Diese nicht auch gleichzeitig eine Preisermässigung dieser Bindemittel nach sich zieht. Daher darf man wohl behaupten, dass die Zukunft der Mörteltechnik nicht der Verbesserung der jetzt schon unausnützbaren Mörtelbildner, sondern der fabrikgemässen Herstellung zuverlässiger (also unvermischter — F.), ausreichend fester, adhäsionsreicher und entsprechend wohlfeiler Bindemittel angehöre.

Delbrück²⁾ tritt der Cementfälschung durch Schlackenzusatz und Michaelis'schen Geheimmitteln entschieden entgegen. Die Gesamtproduktion Deutschlands schätzt er auf 5 Millionen oder 850 000 Tonnen Cement.

E. Böhme³⁾ gibt folgende statistische Zusammenstellung der in den Betriebsjahren 1879/80 bis 1883/84 geprüften Cemente mit ihren Zugfestigkeiten und Mahlungen.

1) Schweizer Bauzeit. 1885; Thonindustriezeit. 1885 S. 425.

2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885.

3) Mittheil. der techn. Versuchsanst. in Berlin 1885 S. 15, 78 u. 93.

Betriebsjahr	Anzahl der auf 28 Tage- Festigkeit geprüf. Cemente	Bezüglich Zugfestigkeit k/qc										Anzahl der auf Mahlung geprüften Cemente	Proc. Rückstände auf 900 Maschensieb					
		Cemente											Cemente mit					
		unter 10		zwischen 10 u. 15 15 u. 20 20 u. 30				über 30					über 20		zwischen 20 u. 10		unter 10	
		Anzahl	Proc.	Anzahl	Proc.	Anzahl	Proc.	Anzahl	Proc.	Anzahl	Proc.		Anzahl	Proc.	Anzahl	Proc.	Anzahl	Proc.
1879/80	22	—	0,0	7	31,82	1	4,55	13	59,09	1	4,55	25	2	8,0	13	52,0	10	40,0
1880/81	38	1	2,63	1	2,63	13	34,21	19	50,0	4	10,53	43	—	—	6	13,95	37	86,05
1881/82	77	3	3,89	6	7,79	39	50,65	25	32,47	4	5,20	83	1	1,20	29	34,94	53	63,86
1882/83	57	5	8,77	18	31,58	21	36,84	11	19,30	2	3,51	63	1	1,59	25	39,68	37	58,73
1883/84	79	2	2,53	10	12,66	27	34,17	39	49,37	1	1,27	80	4	5,0	26	32,5	50	62,5

Hiernach ist die Zahl der Cemente mit mehr als 15 Kilogrm. Zugfestigkeit sehr gross, so dass eine Erhöhung der geforderten Normenfestigkeit unbedenklich erscheinen würde. Auch die Feinheit der Mahlung ist anerkennenswerth. -- Versuche über die Wirkung der Zuzuschlagstoffe ergaben, dass normale, gute Portlandcemente durch Schlackenzusätze weder an sich, noch in ihrer üblichen Normenmörtelmischung verbessert wurden.

Derselbe bespricht ferner die Untersuchung der Cemente auf Volumenbeständigkeit. Nach den staatlichen preussischen Normen vom 12. November 1878 wird der reine Cement mit Wasser zu einem steifen Breie angemacht, auf Glas- oder Metallplatten, auch auf mit Wasser vollständig getränkten Dachziegeln etwa 1,5 Centim. dick aufgetragen und durch leichtes Rütteln der Platten zu kleinen, nach dem Rande hin dünn auslaufenden Kuchen gestaltet, welche nach erfolgtem Abbinden mit der Glasplatte bezieh. Dachsteinplatte unter Wasser zu bringen sind. Bei rasch bindenden Cementen kann dies schon nach 1/4 bis 1 Stunde nach dem Anmachen der Probe geschehen; bei langsam bindenden Cementen darf es, je nach ihrer Bindezeit, erst nach längerer Zeit, bis zu 24 Stunden nach dem Anmachen, stattfinden. Zeigen sich nun nach den ersten Tagen oder nach längerer Beobachtungszeit an den Kanten des Kuchens Verkrümmungen oder Risse, so deutet dies unzweifelhaft „Treiben“ des Cementes an, d. h. es findet infolge einer allmählichen Lockerung des zuerst gewonnenen Zusammenhanges, unter Volumenvermehrung eine beständige Abnahme der Festigkeit statt, welche bis zu gänzlichem Zerfallen des Cementes führen kann. Wenn dagegen diese Cementkuchen sich vollkommen eben, scharfkantig, rissfrei und haftend erhalten, so wird der Cement beim Baue nicht treiben. Es ist nun vorgeschlagen, diese Proben, nachdem sie 24 Stunden an der Luft erhärtet sind, unter Wasser zu kochen. Nach einem dritten Verfahren wird der mit Wasser angemachte Cement auf mit Fliesspapier

bedeckte Gypsplatten ausgegossen und nach erfolgter Absaugung eine Stunde lang auf einer heissen Eisenplatte gedarrt. Bezügliche Versuche ergaben, dass von 108 untersuchten Cementen sämtliche die Normprobe bestanden, 2 bestanden die Darrprobe nicht und 19 hielten die Kochprobe nicht aus.

Die Prüfung von Portlandcement bespricht J. L. Spoor¹⁾ er bestätigt namentlich den Einfluss des Druckes bei der Herstellung der Proben. — Ein Vortrag von H. Faija²⁾ über Cement enthält nichts Neues.

Nach Versuchen von L. C. Levoir³⁾ erhärtet guter Cement auch in einer Chlorcalciumlösung, so dass Aluminate und Aluminiumsilicat nicht die Erhärtung zu bewirken scheinen, da diese durch Chlorcalcium zersetzt werden.

Tetmajer macht gemeinschaftlich mit Hauenschild und Schott im Anschluss an die Münchener Conferenz (vgl. J. 1884. 69) folgende Vorschläge zur einheitlichen Bezeichnung der hydraulischen Bindemittel:

„Hydraulische Kalke sind Produkte, gewonnen aus mehr oder weniger thonarmen Kalkmergeln durch Brennen bis zur gänzlichen Austreibung der Kohlensäure. Nach örtlichen Verhältnissen gelangen hydraulische Kalke in Stückform, zweckmässiger hydratisirt und zerkleinert bis zur Mehlfeinheit in den Handel.

Erläuterung. Bei relativ mässiger Temperatur, stets vor eintretender Veranschlackung gar gebrannte Kalkmergel, die beim Ablöschen unter lebhafter Wärmentwicklung und mässigem Gedeihen ganz oder theilweise in Pulver zerfallen, liefern hydraulischen Kalk (chaux hydraulique).

Beim Ablöschen des gebrannten Materials wird der freie Aetzkalk in pulverförmiges Kalkhydrat verwandelt, welchem je nach physikalisch-chemischer Beschaffenheit des Rohmaterials auch die Hydraulefaktoren ganz oder theilweise beigemischt sein können. In den meisten Fällen bleiben letztere grösserentheils in gröbern Stücken zurück, die nun für sich oder gemeinsam mit dem zerfallenen Materiale auf geeigneten Mahlvorrichtungen zerkleinert werden müssen.

Hydraulischer Kalk, der beim Ablöschen bloss theilweise in Pulver zerfällt, darf in Stückform nicht in den Handel gebracht werden.

Der pulverförmige hydraulische Kalk ist mehlig bis erdigkörnig, hellgelblich mit Uebergängen in's Graue. Angemacht erwärmt sich der hydraulische Staube nicht; er bindet stets langsam, oft erst nach Ablauf von 24 und mehr Stunden ab und besitzt die Eigenschaft, mit der Zeit wachsender Festigkeit luft- und wasserbeständig zu sein. Als Mörtelbildner ist hydraulischer Kalk zu allen langsam fortschreitenden Luft- und Wasserbauten, die keine besonders hohe Festigkeit fordern, verwendbar. Zu Wasserbauten eignet sich hydraulischer Kalk insbesondere dann, wenn der Einwirkung des Wassers eine dem Materiale angemessene lange Lufterhärtung vorausgeht.

Das specifische Gewicht des hydraulischen Kalkes liegt meist unter 2.9; sein Glühverlust steigt gewöhnlich über 15 Proc.

1) Engineering 39 S. 656.

2) Iron 25 S. 556.

3) Recueil des trav. chim. des Pays-Bas 1885 S. 55.

P u z z o l a n - C e m e n t e sind Produkte, gewonnen durch Mischung pulverförmiger Kalkhydrate mit staubfein zerkleinerten natürlichen oder künstlichen hydraulischen Zuschlägen und darauf folgender Homogenisierung bis zur Mehlweichheit.

Erläuterung. Die hydraulischen Zuschläge, zu welchen bestimmte granulirte Hochofenschlacken, die Puzzolanerde, die Santorinerde, der gemahlene Trassstein, nämlich der Steintrass und der Knuppentrass u. a. m. gehören, binden für sich nicht ab; staubfeingemahlen, mit pulverförmigem Kalkhydrat gemengt und entsprechend homogenisirt, liefern sie hydraulische Mörtelbildner, welche, je nach Beschaffenheit des Zuschlagmaterials, selbst die technisch wichtigen Eigenschaften der vorzüglichsten Cemente erreichen.

Cemente dieser Art sind unter Nennung des verwendeten Grundstoffs also als Trasscement, Puzzolancement, Schlackencement u. dgl. zu bezeichnen. Den Fabrikanten der Puzzolancemente bleibt es anheingestellt, den Gehalt an Kalkhydrat in Bruchtheilen auf der Verpackung der Waare anzugeben (z. B. Schlackencement, 0,30 Kalk).

Richtig homogenisirte Puzzolan-Cemente verlieren die sandig-körnige Struktur ihrer Componenten; sie werden mehligweich. Die Farbe der Puzzolan-Cemente ist entsprechend der Farbe der verwendeten hydraulischen Zuschläge hell-weisslich bis tauben-grau. Angemacht erwärmen sich Puzzolan-Cemente nicht; sie binden langsam, in der Regel erst nach Ablauf mehrerer Stunden, ausnahmsweise in 1 bis 2 Tagen ab. Durch wirksames Homogenisiren lässt sich die Bindezeit einzelner Puzzolan-Cemente beschleunigen und die Unempfindlichkeit gegen Angriffe des Wassers steigern. Puzzolan-Cemente treiben nicht; sie sind sowohl an der Luft wie unter Wasser volumenbeständig und zeichnen sich meist durch hohe Sandcapacität, Adhäsion und durch Wasserundurchlässigkeit aus.

R o m a n - C e m e n t e sind Produkte, gewonnen aus thonreichen Kalkmergeln durch Brennen unterhalb der Sintergrenze und darauffolgender Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit.

Erläuterung. Bei mässiger Temperatur, stets vor eintretender Sinterung, beziehungsweise Verschlackung gar gebrannte Kalkmergel bestimmter chemisch-physikalischer Beschaffenheit geben Roman-Cemente. Der Einwirkung der Atmosphären ausgesetzt oder mit Wasser besprengt, zerfällt das gebrannte Material nicht, muss daher stets auf geeigneten Mahlvorrichtungen zerkleinert werden. Das Mahlgut ist erdig-körnig; die Farbe gelblich mit Abstufungen in's Röthlich-braune. Angemacht erwärmt sich der Roman-Cement je nach Beschaffenheit des Rohmaterials, Behandlung der gebrannten Steine, Dauer der Lagerung u. s. w. sehr verschieden. Ebenso variirt seine Bindezeit; sie ist unter den modernen hydraulischen Bindemitteln die kürzeste; die Erhärtung beginnt meist schon nach wenigen Minuten.

Roman-Cemente müssen an der Luft wie unter Wasser vollkommen volumenbeständig sein, sie dürfen also weder treiben noch zerfallen. Die Selbst- und Sandfestigkeit der Roman-Cemente liegt unter derjenigen der Portland-Cemente; das specifische Gewicht derselben variirt, ist aber stets kleiner als 3,0; der Glühverlust steigt selten über 5 Proc.

P o r t l a n d - C e m e n t e sind Produkte, gewonnen aus Kalkmergeln oder künstlichen Mischungen thon- und kalkhaltiger Materialien durch Brennen bis zur Sinterung und darauffolgender Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit.

Erläuterung. Bei eintretender Sinterung gar gebrannte Kalkmergel bestimmter chemisch-physikalischer Beschaffenheit oder künstliche Mischungen thon- und kalkhaltiger Materialien geben Portland-Cement (Ciment portland).

Cemente dieser Art, welche ohne weitere Vorbereitung des Rohmaterials aus natürlichen Steinen gebrannt sind, sollen als natürliche Portland-Cemente

(Ciment portland naturel) bezeichnet werden. Sie stehen im Gegensatze zu den künstlichen Portland-Cementen (Ciment portland artificiel), bei welchen das Rohmaterial in gehörig zerkleinertem Zustande einem Mischprocess unterworfen ist.

Das gar gebrannte Material zeigt den Beginn der Sinterung. An der Luft zerfällt dasselbe nicht, wird nur nach langer Lagerung mürbe und muss auf geeigneten Mahlvorrichtungen zerkleinert werden. Das Mahlgut ist ausgesprochen scharfkörnig, grau, oft mit Uebergängen ins Gelbliche oder Grüne. Angemessen erwärmt sich der Portland-Cement meist nur unbedeutend, bindet nach Umständen rasch oder langsam ab und soll bei hervorragender, mit der Zeit wachsender Seife und Sandfestigkeit sowohl an der Luft wie unter Wasser vollkommen volumetrisch beständig sein, d. h. weder treiben noch zerfallen.

Das spezifische Gewicht des Portland-Cementes liegt über 3,0; sein Glühverlust meist unter 3,0 Proc.

Zur Regulirung der technisch wichtigen Eigenschaften der Portland-Cemente (wie Farbe, Bindezeit, Sandcapazität, Sprödigkeit u. dgl.) sind Zuschläge zum gebrannten Material vor oder nach der Mahlung zulässig. Das Quantum dieser Zuschläge darf 5 Proc. des Gewichtes der fertigen Waare nicht überschreiten.

Gemischte Cemente sind Compositionen, gewonnen durch Mischung fertiger Cemente mit entsprechenden Zuschlägen und darauffolgender Homogenisirung bis zur Mehlweichheit.

Erläuterung. Zur Erhöhung der Geschmeidigkeit, der Adhäsion, der Sandcapazität und Wasserundurchlässigkeit, beziehungsweise zur einseitigen Reduktion der nachtheiligen Sprödigkeit, endlich zur fabrikmässigen Herstellung wohlfeiler für die meisten Anwendungsgebiete qualitativ völlig ausreichender hydraulischer Bindemittel können fertigen Cementen irgend welcher Art nachträglich zweckentsprechende Zuschläge zugemischt werden. Cemente dieser Art sind unter Nennung des Grundstoffs ausdrücklich als „gemischte Cemente“ zu bezeichnen (z. B. gemischter Roman-Cement, ciment romain mixte; gemischter Portland-Cement, ciment portland mixte).

Fabrikanten gemischter Cemente sind verpflichtet, den Gehalt an Zusatzstoffen in einem Bruchtheile auf der Verpackung der Waare anzugeben. Die Art des Zusatzstoffes beizufügen bleibt dem Ermessen des Fabrikanten anheimgestellt (z. B. gemischter Portland, 0,1 Kalkhydrat; gemischter Portland, 0,1 Schlacke u. s. w.).“

R. Bosse und Wolters¹⁾ empfehlen einen aus Hochofenschlacke und Kalkhydrat zusammengesetzten sogen. Puzzolancement. Ferner behaupten sie, dass durch sogen. Homogenisirung der Cement mehr schuppig werde und eine grössere Festigkeit erlange. Diese Homogenisirung soll auch auf Gemische von Cement und Kalk angewendet werden.

Dyckerhoff u. Söhne in Amöneburg zeigen in einem Rundschreiben, dass die sogen. Homogenisirung lediglich eine weitere Zerkleinerung bezieh. Verfeinerung sei, dass selbst bei innigster Mischung bewirkt durch Zusammenmahlen, bezieh. „Homogenisiren“, ein Gemenge aus Cement und Kalk eine schlechtere Festigkeit liefert, als der gleich feine unvermischte Cement, sowie, dass es gleichgültig ist, ob Cement und Kalk bei der Mörtelbereitung an der Baustelle dem Sand gesondert zugesetzt werden, oder ob Cement und Kalk vorher zusammengemahlen „homogenisirt“ und das fertige Gemenge zum Mörtel verwendet wird.

1) Wochenbl. f. Baukunde 1885 S. *259.

Hieraus folgt, dass die Bosse'sche Forderung, die Cementfabrikanten sollten den Cement mit Kalk vermischt in den Handel bringen, durchaus der Begründung entbehrt. Abgesehen von der Masse von Unzuträglichkeiten, welche für das reelle Geschäft damit verknüpft sein würden, ist in vielen Fällen sogar ein Kalkzusatz zum Cement geradezu zweckwidrig.

Nach J. C. Trautwine¹⁾ und E. Adriani²⁾ werden Bleirohre von Cementmörtel angegriffen, wenn Feuchtigkeit zutreten kann.

W. Mills (Engl. P. 1884. Nr. 5768) glaubt Cement durch Zusatz löslicher Sulfate und Carbonate verbessern zu können.

H. J. Cooper (Engl. P. 1884. Nr. 14 010) will zur Herstellung von Portlandcement Schlacke mit Kalk gemischt brennen und pulvern (bekannt).

F. Ransome³⁾ glüht zur Herstellung von Cement gebrauchten Gaskalk mit Kohle, behandelt mit Wasserdampf, um den Schwefel auszutreiben, mischt mit Hochofenschlacke und brennt. — E. Chabrand⁴⁾ empfiehlt dieses Verfahren.

J. Neumüller⁵⁾ bespricht die geschichtliche Entwicklung der Cementindustrie.

1) Metallarbeiter 1885 S. 157.

2) Gesundheitsingen. 1885 S. 608.

3) Engineering 39 S. 95.

4) Génie civ. 8 S. 7.

5) Wochenbl. d. Niederösterr. Gewerbevereins 1885 S. 325.

D. *Kalk, Mörtel, Gyps und künstliche Steine.*

Bei Bredenbeck am Deister befindet sich ein mächtiges Lager von Serpulit, welcher bekanntlich zur Wälderthonformation gehört. Das Gestein ist sehr fest, besteht fast ausschliesslich aus den Wurmrohren von *Serpula coacervata*. Eine kleine Durchschnittsprobe des Mineral hatte nach F. Fischer¹⁾ folgende Zusammensetzung:

Kohlensaures Calcium . . .	96,19
Schwefelsaures Calcium . . .	0,24
Kohlensaures Magnesium . . .	0,72
Eisenoxyd und Thonerde . . .	0,31
Kieselsäure	0,19
Organische Stoffe	1,92
Wasser	0,24
Alkalien, Phosphorsäure . . .	Spuren
	<hr/> 99,81

Der durch Glühen daraus hergestellte Kalk löscht sich sehr gleichmässig und wird wegen seiner Reinheit besonders von Zuckerfabriken verwendet.

Nach Dannenberg²⁾ sind Gasringöfen zum Brennen von Kalk nicht geeignet, wohl aber die Gaskammeröfen.

Ein russischer Feldofen zum Brennen von Kalk wird beschrieben³⁾.

S. T. Wellmann in Cleveland (Amer. P. Nr. 309 270) will zum Brennen von Kalk stark erhitzte Luft verwenden, welche in gitterartig ausgesetzten Verbrennungskammern in ähnlicher Weise, wie bei Siemens'schen Leichenverbrennungsöfen erzeugt wird. (Das Verfahren ist unvortheilhaft.)

J. Lehnartz in Dellbrück (*D. R. P. Nr. 32 016) beschreibt einen Apparat zum Löschen von Kalk⁴⁾.

Nach Böhme⁵⁾ gaben verschiedene Kalkproben mit 2 Maasstheilen Sand und 11 bis 15 Proc. Wasser nach 28 Tagen eine mittlere Zug-

1) Dingl. polyt. Journ. 256 S. 130.

2) Thonindustriezeit. 1885 S. 356.

3) Töpfer- u. Ziegler-Zeit. 1885 S. *292.

4) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 257 S. *400.

5) Mittheil. a. d. techn. Prüfungsstat. in Berlin 1885 S. 109.

festigkeit von 4 bis 5,5 und nach 180 Tagen von 9 bis 10,8 Kilogrm. auf ein Quadratcentim., und Druckfestigkeiten von 12 bis 15 bezieh. 28 bis 40 Kilogrm. auf 1 Quadratcentim.

R. Dittmar³⁾ fand für Mischungen von an der Luft zerfallenem Kalk und Sand je nach der Aufbewahrung der Proben nach 6 Monaten folgende Festigkeiten in Kilogrammen auf 1 Quadratcentim.:

Standort:	Wasser	Zimmer	Luft	Keller	Wasser	Zimmer	Luft	Keller	Wasser	Zimmer	Luft	Keller	Wasser	Zimmer	Luft	Keller
Mischung v. Kalk u. Sand	1 : 1				1 : 2				1 : 3				1 : 4			
Zugfestigkeit . .	1,4	1,6	2,0	2,4	2,0	2,4	2,8	3,6	2,0	2,8	3,6	8,2	2,0	2,1	2,4	8,8
Druckfestigkeit . .	10,0	11,7	12,8	20,0	10,6	14,9	18,6	22,4	10,6	18,6	25,3	26,4	10,6	12,8	26,1	32,0
Mischung v. Kalk u. Sand	1 : 5				1 : 6				1 : 7				1 : 8			
Zugfestigkeit . .	1,5	1,6	1,8	6,4	1,4	1,6	1,6	6,8	0,8	0,8	1,6	4,8	0,8	0,6	0,4	5,2
Druckfestigkeit . .	9,0	10,3	12,8	28,5	9,0	9,3	9,3	30,4	6,0	5,9	8,5	26,6	5,3	5,6	7,5	29,8

In gleichmässig feuchter Luft wird daher die Festigkeit der Kalkmischungen erheblich grösser als in fortwährender Nässe oder beim raschen Austrocknen (vgl. J. 1884. 716).

Bezüglich der Prüfung von gelöschtem Kalk macht eine Kommission des Ziegler- und Kalkbrennereivereins nach Michaelis¹⁾ folgenden Vorschlag: Da die verschiedenen Luftkalke zu Brei eingelöscht eine sehr verschiedene Consistenz bei gleichem Gehalt an Trockensubstanz zeigen, so können die physikalischen Eigenschaften nicht allgemein gültig zur Beurtheilung des Gehaltes an Trockensubstanz verwerthet werden; es empfiehlt sich daher, diesen Trockengehalt durch eine Glühprobe zu ermitteln. Als steifer Kalkbrei soll angesehen werden ein solcher, der mindestens 35 Proc. Glührückstand aufweist und der dabei in Salzsäure höchstens 1 Proc. Rückstand lässt; es empfiehlt sich bei Abnahme von Grubenkalk bezieh. Kalkbrei, denselben nach dem durch die Glühprobe ermittelten Gehalte an Trockensubstanz, abzüglich des Restes in Salzsäure, zu bezahlen. — Es wird ausdrücklich hervorgehoben, dass damit über die Qualität des Kalkes nichts geurtheilt werden soll, sondern dass einzig und allein Streitigkeiten vorgebeugt werden soll, über die Frage: ist der jeweilig in Frage kommende Kalkbrei als hinreichend reif zu erachten, oder ist derselbe zu beanstanden, weil er

1) Deutsche Töpfer- u. Ziegler-Zeit. 1885 S. 103.

noch zu wenig abgesogen ist? — Das Verfahren selbst ist folgendes: Eine gute Durchschnittsprobe des Kalkbreis wird in einem Platintiegel abgewogen, etwa 3 Grm., zunächst vorsichtig getrocknet und dann im Glühen gebracht und zwar bis zu heller Rothglut, so dass auch absorbirte Kohlensäure wieder ausgetrieben wird. Der gewogene Rückstand ergibt den Gehalt an Kalk einschliesslich des etwa eingemengten Sandes oder der im Kalke vorkommenden Schlackenanteile. Der gewogene Rückstand wird in verdünnter Salzsäure gelöst, gekocht und filtrirt oder abgeseiht. Der ausgewaschene Rückstand wird getrocknet, gegläht und abgewogen und vom ersten Glühreste abgezogen. — Die Prüfungen mit der Vicat'schen Nadel von 1 Quadratcentim. Durchmesser ergaben, dass ein einheitliches Maass auf diese Weise sich nicht feststellen lässt. Die verschiedenen Kalke je nach ihrer Natur und Behandlung beim Brennen sich dabei sehr verschieden verhalten. Der gebrannte Kalk wird durch den Löschprocess in drei verschiedene Zustände übergeführt und zwar 1) in festes Kalkhydrat, wie es beim Trockenlöschen des Kalkes allein entsteht, 2) in ein gallertiges Kalkhydrat, das völlig transparent und bläulich weiss ist, und 3) in Kalklösung-Kalkwasser. Das gallertige colloidale Kalkhydrat bildet sich vorzugsweise beim Löschen sehr reinen Kalkes und bei hoher Temperatur beim Löschprocess; also mehr bei Anwendung von heissem Wasser, bezieh. Löschen unter Zuführung von Wärme, als bei Anwendung von kaltem Wasser oder bei Verzögerung des chemischen Processes des Löschens. Die Bildung dieses gallertigen Kalkhydrates hängt wesentlich mit von der Natur des Kalksteines und von dem Brennprocess selbst ab. Die Bildung des gallertigen Kalkhydrats bedingt die Ausgiebigkeit des Kalkes; je mehr davon erzeugt wird, desto mehr vergrössert sich das Volumen des zum Löschen kommenden Kalkes, desto mehr Wasser wird in Brei festgelegt, desto plastischer wird der Kalkbrei. Von der Menge des gebildeten colloidalen Kalkhydrats hängt also auch die Plasticität des Kalkbreies ab. Je mehr Kalkgallerte gebildet wird, desto mehr ist aber auch der Kalkbrei der Schwindung ausgesetzt und dies ist eine bis jetzt wohl nicht hinreichend gewürdigte unangenehme Eigenschaft desselben.

L. Rosenthal in Frankfurt a. M. (D. R. P. Nr. 30 073) will zur Herstellung rissefreier Cementkörper dem Cement etwa die gleiche Menge von vorher abgeundenem Cement zusetzen. Den abgeundenen Cement erhält man, indem man Cement mit Wasser anrührt und zu Platten formt, diese sehr gut erhärten lässt, zerkleinert und fein mahlt. Statt des abgeundenen Cementes kann man auch fein gepulverten kohlensauen Kalk nehmen. Das trockene Gemenge wird in Forme gebracht, welche einen durchlöcherten, mit Leinwand überzogenen Zwischenboden enthalten, und stark gepresst. Hierauf wird das zum Abbinden nöthige Wasser aufgegossen und durch Verminderung des Luftdruckes unter dem Doppelboden in die Masse eingesaugt. Die noch feuchte Masse wird nochmals gepresst. Nach dem Abbinden wird Wasser, welches vorher durch Anrühren mit Cement sich mit demselben

löslichen Bestandtheilen gesättigt hat, durch den Stein hindurchgepresst, was nach dem Trocknen nöthigenfalls wiederholt wird. Die so hergestellten Lithographiesteine werden wie die natürlichen benutzt.

H. A. Hudson (Amer. P. Nr. 324 112) will zur Herstellung von Beton Cement mit Sand, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kieselfluorwasserstoffsäure, Harz und sonstigen sonderbaren Stoffen mischen, — O. J. E. Vogelbach (Amer. P. Nr. 309 586) das Cementsandgemisch mit Moorschlamm und Wasserglas versetzen.

Nach Versuchen von M. Dennstedt¹⁾ ist das Härten von Gypsabgüssen mit Barytwasser noch immer am meisten zu empfehlen; man soll aber eine heisse, vollkommen gesättigte Barytlösung verwenden und die Gypsstücke vorher auf 60 bis 80° erwärmen. Aus der tief eingedungenen Lösung scheiden sich beim Erkalten Barytkrystalle ab, welche nicht, wie bei Verwendung verdünnter Lösungen, beim Trocknen an die Oberfläche geführt werden können, sondern im Inneren durch die atmosphärische Kohlensäure, den Gyps oder durch entsprechend zugesetzte Stoffe in unlösliche Verbindungen übergehen. Zum Aufbringen der Lösung werden Pinsel aus Glasfäden verwendet, da Haarpinsel rasch zerstört werden. — Zur Erzielung einer grösseren Härte kann man dem Gypse vor dem Formen bis 50 Proc. Kieselsäure zusetzen; oder man verwendet die Sulfate von Zink, Cadmium, Magnesium, Kupfer, Eisen, Thonerde, Chrom, Kobalt, Nickel. Der Gyps wird entweder mit verdünnten Lösungen dieser Salze angerührt, oder die geformten Gegenstände werden nach dem Trocknen damit getränkt und endlich, nachdem sie wiederum vorsichtig getrocknet und dann auf 60 bis 70° erwärmt sind, mit der heissen Barytlösung behandelt. — Durch einige der angeführten Salze wird gleichzeitig eine Färbung der Gegenstände hervorgerufen. Diese Färbung ist zwar nie ganz gleichmässig, kann jedoch vollkommen gleichartig erhalten werden, wenn man an Stelle des Baryumhydrates Kalk zur Verwendung bringt. Man setzt dann dem Gypse vor dem Anrühren bis zu 5 Proc. gebrannten Kalk zu, oder rührt diesen besser mit Kalkmilch an und tränkt die geformten Gegenstände nach dem Trocknen mit den angeführten Metallsalzlösungen.

Julhe²⁾ mischt 6 Th. gebrannten Gyps mit 1 Th. frisch gelöschtem Kalk und formt wie gewöhnlich. Die getrockneten Stücke werden mit schwefelsaurem Zink oder Eisenvitriol getränkt, so dass sich Gyps und Zinkoxyd oder Eisenoxyd in den Poren des geformten Stückes bilden und diese füllen. Die Stücke werden dadurch hart wie Marmor und erhalten grosse Festigkeit. Bei Verwendung von Eisenvitriol wird der Gyps gleichzeitig gefärbt. Werden Gypsfussböden mit Eisenvitriol getränkt und nach dem Trocknen mit Leinölfirnis gestrichen, so sollen sie eichene Tafelung ersetzen können.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 3314.

2) Compt. rend. 100 S. 797.

J. B. Mallion¹⁾ mischt den Gyps mit 15 bis 30 Proc. gebranntem Magnesit, formt und tränkt mit einer Lösung von Zinksulfat. Eisenvitriol wird verwendet, wenn man gelblich braune Farbe wünscht.

Nach Fr. v. Dechend in Berlin (*D. R. P. Nr. 31 032) sollen insbesondere bei grösseren Gegenständen aus Gyps, Gruppen u. dgl. d. d. Härtings- und Conservirungsflüssigkeiten mittels gepresster Luft zerstäubt auf die Abgüsse aufgetragen werden, statt mit Pinsel, Schwämmen u. dgl. oder statt die Stücke in Bäder zu tauchen.

Nach M. Soderini in Florenz (Engl. P. 1884. Nr. 2640 u. 2787) werden Gypsabgüsse mit Calciumsilicat, Kieselfluorkalium, Kaliummangansilicat u. dgl. gehärtet. — Oder dieselben werden auf 40 bis 50° erwärmt in eine Lösung von 8 Th. Borax und 0,02 Th. Kaliumphosphat in 100 Th. Wasser getaucht, dann auf 150° erwärmt und nach dem Abkühlen in eine mit Salpetersäure versetzte Boraxlösung eingetaucht. Nach dem Trocknen werden die Gegenstände mit Canadabalsam und Naphta eingerieben.

Nach Th. Grundmann in Hirschberg (D. R. P. Nr. 31 698) werden die noch in der Form befindlichen Magnesiagüsse in angefeuchtetem Zustande in besonderen Behältern der Einwirkung gasförmiger Kohlensäure ausgesetzt. Nach Herausnahme aus der Form wird die Befeuchtung und Behandlung mit Kohlensäure zu grösserer Erhärtung beliebig wiederholt.

Marmor, dessen Bildung und Verwendung bespricht H. Becker²⁾

Nach Versuchen von E. Böhme³⁾ betrug die mittlere Druckfestigkeit (Kilogramm und Quadratcentimeter) des weissgrauen Granites vom Schneeberge am Fichtelgebirge lufttrocken 1451, wassersatt 1508, des blauen Granites von dort 1621 bezieh. 1572, des Syenites von Wolsau am Fichtelgebirge lufttrocken 1545, wassersatt 1661, des hellgrünen Porphyres aus dem Fichtelberger Staatswalde 1908 bezieh. 1902, 34 andere Granite aus den verschiedensten Gegenden gaben 341 bis 1736, Grünsteine 1085 und 1784, Syenit vom Harze 1141 bis 1550, Melaphyre 558 bis 1560, Porphyre 501 bis 2327, letztere von Elbingrode a. H., Trachyt 310 bis 1093, Dolerit 941 bis 1426, Basalt 419 bis 1550, Kalkstein von 54 bis 2013, Dolomit von Sachsa 977 bis 1209, 504 Proben Sandsteine 86 bis 1302 (vgl. J. 1884. 725).

Die Herstellung von Graphittiegeln bespricht J. C. Booth⁴⁾

Zur Herstellung Majolica ähnlicher Metallplatten werden nach J. G. Müller in Schöneberg bei Berlin (D. R. P. Nr. 33 199) auf einseitig glasuren Metallplatten Muster mit erhabenen Begrenzungen

1) Annal. industr. 1885 Bd. 2 S. 26 u. 122.

2) Sitzungsber des Vereins zur Beförder. des Gewerbfl. 1885 S. 214.

3) Mittheil. a. d. techn. Versuchsanst. zu Berlin 1885 S. 23 u. 33.

4) Chemic. News 51 S. 221.

uerfester Porzellanfarbe gedruckt, dann innerhalb dieser Begrenzungen flüsse eingetragen und eingebrannt.

Zur Herstellung eines Schleifmittels wird nach Angabe der société anonyme internationale du fil hélicoïdal et agglomérés métalliques pour l'exploitation et le travail des roches et minerais in Brüssel (*D. R. P. Nr. 31 712) zum Schleifen oder Poliren bestimmte Pulver in ein flüssiges Ge-
ge von Blei und Antimon gebracht und umgerührt, dann das auf
e Weise mit einem dünnen Metallüberzuge versehene Schleifpulver
dem geschmolzenen metallischen Bindemittel vermengt und das
e in heissen Metallformen mittels Druckstempel bei grossem Drucke
esst.

V. ~~Gruppe~~.

Nahrungs- und Genussmittel.

Mehl und Brod.

F. Benecke¹⁾ zeigt, dass zum Nachweise des Samens das Kornrade die mikroskopische Untersuchung der Stärkekörner nicht ausreicht, da die Stärke anderen Unkrautsamen sehr ähnlich ist. Auch die Färbung mit Alkohol und Salzsäure ist nicht beweisend.

Nach Halenke und Möslinger²⁾ veranlassen nicht das Verhalten des Klebers, sondern der übrigen Bestandtheile des Mehles, speciell der Stärke, während des Backprocesses die abnormen Erscheinungen beim Backen und die Unbrauchbarkeit so vieler Mehlsorten zum Backen. Schlecht backende Weizenmehle z. B. zeigen vollkommen normale Beschaffenheit des Klebers. Wird Mehl (50 Grm.) mit der Hälfte Wasser zu einem Teige geknetet sich selbst überlassen, so zeigt schlecht backendes Mehl nach kurzer Zeit, oft nach einer halben Stunde einen Glanz auf der Oberfläche; der Teig gibt beim Drucke mit dem Finger leicht nach und beginnt auseinanderzufließen. Nach 12 Stunden ist derselbe vollkommen zerflossen. Gutbackendes Mehl bildet dagegen einen elastischen zähen Teig, der nicht zerfließt, sondern trocknet und unverändert bleibt. — Die Art und Weise der Kleisterbildung, vielmehr das Fehlen einer Verkleisterung kann ebenfalls zur Erkennung eines schlecht backenden Mehles, welches aus ausgewachsenem Getreide dargestellt oder auch durch zu langes Liegen verändert ist, mit Erfolg benützt werden. Man rührt (10 Grm.) des zu prüfenden Roggen- oder Weizenmehles mit 50 Kubikcentim. Wasser in der Kälte an und erwärmt allmählich bis auf 60°. Gutes Mehl bildet einen steifen Kleister, der sich unverändert längere Zeit hält, schlecht backendes Mehl bildet entweder keinen Kleister oder nur vorübergehend einen Kleister, der sich bald verflüssigt und die Beschaffenheit eines dünnen Syrups annimmt. — Ferner werden 2 Grm. Mehl mit 100 Kubikcentim. Wasser

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 31 S. *407.

2) Correspond. d. freien Ver. bayer. Chem. Nr. 1.

unter allmählichem Zufügen des letzteren in einer Porzellanschale fein zerrieben in einen 250 Kubikcentim. fassenden Glaskolben gespült, welcher auf dem Wasserbade $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden bei 60 bis 70° stehen bleibt und hierauf kurze Zeit bei 100° erwärmt wird. Nach dem Erkalten wird mit Wasser bis auf 250 Kubikcentim. verdünnt und filtrirt. Im Filtrate bestimmt man den Zucker und berechnet auf Maltose. Gutes Roggenmehl gibt 10 bis 20 Proc., schlechtes 40 bis 50 Proc. Maltose; gutes Weizenmehl gibt 10 bis 15 Proc., schlechtes 30 bis 50 Proc. Maltose. Normales Mehl liefert trübe, schwer filtrirbare Flüssigkeiten, welche viel unzersetzte Stärke enthalten; schlecht backendes Mehl klare Filtrate und einen Rückstand, der aus Fett, Proteinstoffen und Rohfaser besteht.

Da Reismehl einem höheren Zolle unterliegt als Buchweizenmehl, so suchte Finkener¹⁾ nach einem Unterscheidungsmerkmale beider Mehlsorten. Die mikroskopische Prüfung bei 325facher Vergrößerung, sowie auch das reducirende Vermögen der Mühle ergab keinen brauchbaren Unterschied. Kocht man 2 Grm. Mehl mit 5 Kubikcentim. Eisessig einige Minuten, so wird beim Buchweizenmehle die Lösung dunkel weinroth gefärbt, beim Reismehle nur wenig gelblich. Reismehl mit 5 Proc. Buchweizenmehl liefert eine deutlich rosa gefärbte Flüssigkeit. Aber ein Gemisch von 75 Proc. Buchweizenmehl und 25 Proc. Reismehl gibt eine nur wenig stärker gefärbte Lösung als 50 Proc. Reismehl und 50 Proc. Buchweizenmehl. Zum Nachweise von Buchweizenmehl in Reismehl ist die Reaction geeignet; sie lässt sich aber nicht verwenden zum Auffinden von Reismehl in Buchweizenmehl. Kocht man 2 Grm. Mehl mit 5 Kubikcentim. absolutem Alkohol, so wird der Alkohol bei Buchweizenmehl gelblich, bleibt farblos bei Reismehl. Vermischt man den filtrirten Alkohol mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, so wird derselbe bei Buchweizenmehl dunkel weinroth, während er bei Reismehl farblos bleibt. Obgleich diese Färbung noch kräftiger ist als die, welche der Eisessig annimmt, so gibt sie doch keinen Anhalt zur Unterscheidung bei einer Beimengung von Reismehl. Schwefelkohlenstoff, Benzin, Chloroform u. dgl. entziehen den Mehlen keine in ihrem Verhalten von einander verschiedene Bestandtheile. — Uebergiesst man in einem Reagensglase je 2 Grm. der ungetrockneten Mehlproben mit 10 Kubikcentim. Chloroform und kocht ein Mal auf, so setzt sich das Reismehl fast vollständig ab, während das Buchweizenmehl sich theilt, indem eine kleine, die Kleie enthaltende Menge bis an die Oberfläche steigt. Beim langsamen Erkalten der Mischungen steigt dann das Reismehl zuerst an die Oberfläche und erst nach einigen Stunden auch das Buchweizenmehl. Dann ist die Flüssigkeit unter dem Reismehle trüb, die unter dem Buchweizenmehle klar. Wiederholt man den Versuch mit bei 100° getrockneten Proben, so befinden sich nach völligem Erkalten beide Mehlproben am Boden; nur die Buchweizenkleie schwimmt

1) Mittheil. a. d. techn. Versuchsanst. zu Berlin 1885 S. 74.

oben und das Chloroform ist bei beiden Proben fast klar. Erhöht man das specifische Gewicht des Chloroforms durch Zusatz von 0,5 Proc. Bromoform und verfährt wie oben, so schwimmt das Reismehl, während das Buchweizenmehl am Boden ist. Bei einem Gemische beider Mehle findet aber keine Trennung derselben statt, es bleibt fast alles schwimmend. Geringe Aenderungen des specifischen Gewichtes der Flüssigkeit ändern diese Erscheinungen aber, so dass sie nicht zur Erkennung von Reismehl im Buchweizenmehle benutzt werden können.

Ueber die Veränderung des Mehles bei der Aufbewahrung machte Balland ¹⁾ folgende Beobachtungen. Der Wassergehalt ist abhängig von dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft (J. 1884. 727). Die F e t t s t o f f e erleiden in ihrem Gewichte keine merkliche Veränderung, sie verlieren nur den frischen Geruch und werden ranzig. Zucker nimmt ab, diese Abnahme steht aber in keinem Verhältnisse zu den erzeugten Säuren. Die Säurebildung wechselt nach der Beschaffenheit des Getreides; sie ist viel rascher und stärker bei dem weichen (mürben) Getreide, als bei den harten (glasigen) Sorten. Berechnet man sie als das Monohydrat der Schwefelsäure, so können sie bei ersteren von 0,1 bis 1,2 Grm. auf 1 Kilogramm sich steigern, bei den letzteren dagegen von 0,2 bis 0,7 Grm. Sie scheint in direktem Zusammenhange zu stehen mit den Veränderungen, welche die Eiweissstoffe erleiden. Diese Stoffe sind am Anfange fast gänzlich im Zustande von unlöslichem Kleber, zerfallen aber allmählich, ohne aber von ihrem Gewichte zu verlieren, schliesslich wird der Kleber flüssig. Das Stärkemehl scheint sich nicht zu verändern. — Mehle, welche wenig ausgebeutelt werden, haben weniger Säure, mehr Faserstoff (Cellulose) und mehr Fett- und Zuckerstoffe. Diese Sorten halten sich schlecht. Bei den Mehlsorten, welche in Säcken aufbewahrt werden, gehen die Veränderungen viel rascher vor sich, als bei den in geschlossenen Gefässen aufbewahrten. Bei demselben Verhältnisse der Beutelung erhalten sich die mit Mühlensteinen erhaltenen Mehle eben so gut, als die mit Walzen gewonnenen; der Säuregehalt ist unabhängig von der Art der Gewinnung. Der Theil des Kornes, welcher an der äusseren Hülle sich befindet, gibt ein Mehl von grösserem Säuregehalte, als der Kern; ersterer ist ausserdem reicher an Kleber, und verändert sich auch rascher. — Man kann aus demselben Mehle verschiedene Mengen von Kleber erhalten, je nach dem Verfahren der Gewinnung. Der Unterschied hängt von dem Wassergehalte des Klebers und den Auswaschungen ab, die man mit demselben vornimmt. Der Wassergehalt des Klebers ist sehr verschieden, bei den weichen Getreidesorten viel grösser, als bei den harten; er ist grösser bei dem Kleber, welchen man aus dem Teige unmittelbar nach der Herstellung desselben auswäscht, als bei dem, welchen man nach 2 Stunden Ruhe aus dem Teige erhält. Der Wassergehalt ist auch geringer in den

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 11 S. 218; 12 S. 341; Compt. rend. 6 S. 347 u. 651.

Kleber von altem Mehle. Gewisse Stoffe, wie Kochsalz, essigsäures Ammoniak, kohlsaures Natron, Glycerin u. s. w. können dem Kleber das Wasser entziehen. Durch Waschen mit reichlichem Wasser kann dieser Kleber, welcher an Gewicht verloren hat und hart geworden ist, sein ursprüngliches Gewicht und alle Eigenschaften eines guten Klebers wieder erlangen. — Verlängertes Auswaschen vermindert das Gewicht des Klebers. Der Kleber von harten Getreidesorten verliert weniger durch das Auswaschen, als der von weichen, der Kleber von frisch-bereitetem Teig verliert weniger, als der aus einem schon 2 Stunden vorher bereiteten. Ein Klumpen Kleber, welcher von neuem Mehle herrührt, 24 Stunden lang in Wasser gelegt und dann gewaschen, verliert durchschnittlich 10 Proc. bei alten Mehlen übersteigt der Verlust 20 Proc. — Zur Bestimmung des Klebers macht man einen Teig von 50 Grm. Mehl und 20 bis 25 Grm. Wasser, lässt ihn 25 Minuten lang liegen, und theilt ihn dann in zwei gleiche Theile; aus dem einen zieht man den Kleber sogleich aus, aus dem andern 1 Stunde später; wiegt den Kleber, nachdem man ihn in der Hand stark ausgepresst hat, sobald das Waschwasser klar abgeht; setzt sodann das Auswaschen 5 Minuten lang fort und wäscht dann wieder. Man erhält so für eine Mehlsorte vier Bestimmungen, deren Durchschnitt man nimmt. — Die Veränderungen des Mehles scheinen darauf zu beruhen, dass das Getreide ein Ferment enthält, welches in der Nähe des Embryo sich zu befinden scheint. Dieses Ferment ist unlöslich und besitzt die Eigenschaften der organisirten Fermente. Es widersteht einer trocknen Temperatur von 100° , wird aber von kochendem Wasser zerstört. Wärme und Wasser sind zu seiner Entwicklung nothwendig; besonders günstig ist demselben eine Temperatur von 25° . Es macht den Kleber flüssig. Bei einem wohlgeleiteten Mahlprocesse bleibt dieses Ferment grösstentheils in der Kleie, und zwar enthält das Mehl davon um so weniger, je besser es ausgebeutelt wurde. Uebermässige Reibung der Mühlsteine, eine zu grosse Schnelligkeit der Umdrehung derselben, bringen das Ferment in grösserer Menge in das Mehl; daher kommen die Veränderungen, die man bei durch die Mühlsteine erhitztem Mehle wahrnimmt. Diese Missstände werden bei der Anwendung von Walzen vermieden. — Die Säurebildung bei den alten Mehlen ist nicht, wie man angenommen hat, die Ursache, dass der Kleber verschwindet, sondern die Folge davon; sie geht der Aenderung nicht vorher, sondern folgt auf sie. — Balland glaubt nicht, dass der Kleber durch die Wirkung des Wassers auf eine besondere kleberbildende Substanz entstehe. Die Untersuchungen, welche man zur Begründung dieser Ansicht angezogen hat ¹⁾, lassen sich auf andere Weise erklären. Er hat gezeigt, dass der Kleber wechselnde Mengen von Wasser enthält, und dass gewisse Stoffe, wie z. B. Seesalz, seine Zersetzung verhindern, während andere, z. B. schwache Essigsäure sie

1) Peligot: Chimie applique; Paris 1883 S. 376; vgl. Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1885 S. 83.

sofort hervorrufen. Bei den Mehlen, welche in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, erhält sich der Kleber mit allen seinen Eigenschaften. Die Wirkung des Ferments ist in Folge des Wassermangels verlangsamt, aber nicht zerstört; es tritt sofort in Thätigkeit, sobald Wasser und Wärme darauf einwirken. Die Bedingungen, welche zu einer langen Conservirung erfüllt werden müssen, sind Verwendung von gesundem Getreide, insbesondere von hartem, die Hülle des Kornes durch sorgsam geleitetes Mahlen zu schonen, die Mehle sorgfältig auszubeuteln, und sie in Gefäßen aufzubewahren, wo sie vor Wärme und Feuchtigkeit geschützt sind.

Nach A. Girard¹⁾ ist die Zusammensetzung der nach verschiedenen Mehilverfahren erhaltenen ersten Mehle nicht wesentlich verschieden (vgl. J. 1884. 726). — Derselbe²⁾ zeigt, dass bei der Brodgährung für je 1 Kilogramm Teig 2,5 Grm. Alkohol und 2,7 Grm. Kohlensäure entstehen, so dass man es hier mit einer normalen Alkoholgährung zu thun hat (J. 1884. 728), was jedoch Chicaudard bestreitet.

Balland³⁾ glaubt, die Brodgährung werde durch ein natürliches Ferment des Getreides bewirkt. Zunächst wird der Kleber zäh, hält daher die Kohlensäure zurück und bildet gleichsam das Skelett des Brodes. Geht die Gährung weiter, so wird der Kleber weich und das Brod fällt zusammen, da nun die Gase entweichen können. Brotteig enthält auf Schwefelsäure berechnet 0,12 bis 0,2 Proc. Säure. Beim Backen verliert nur die Rinde Wasser. — Französisches Soldatenbrot enthält:

Wasser	39 Proc.
Säure	0,15
Stickstoff haltige Stoffe	9
Fett	0,65
Zucker	1,8
Cellulose	0,55
Asche	0,9

Maschinen zur Herstellung von Bisquit wurden angegeben von H. E. Dürkoop in Gr. Borstel (*D. R. P. Nr. 29 885), — und J. Vicars in Liverpool (D. R. P. Nr. 33 004), — für Zwieback von F. B. Dietze in Remse (*D. R. P. Nr. 33 001), — für Kuchen von D. M. Spoor (*D. R. P. Nr. 31 701); — Teigknet- und Teigtheilmaschinen von H. Werner in Cannstadt (*D. R. P. Nr. 29 674), — H. Boldt in Berlin (*D. R. P. Nr. 31 783), — F. Tretrop in Hamburg (*D. R. P. Nr. 33 741) und L. Dathis⁴⁾.

Bei dem Backofen von Dathis in Paris (*D. R. P. Nr. 30 908) tragen 4 niedrige Säulen A (Fig. 202 u. 203) eine etwas gewölbte Blechtafel C, auf welcher die den Boden des Heizraumes bildenden Doppel-

1) Compt. rend. 99 S. 380.

2) Compt. rend. 101 S. 601 u. 715; Bullet. d'Encourag. 12 S. 556.

3) Journ. de Pharm. et de Chim. 12 S. 103 u. 299.

4) Portef. des Machines 10 S. 106; Dingl. polyt. Journ. 258 S. *258.

heln *B* ruhen. Die Umfangswand *F* ist ebenso aus durch Eisen-ge zusammengehaltenen Kacheln hergestellt, welche durch eine innere chwand *D* etwas vor der grossen Hitze geschützt sind. Die bei ser Anordnung am Boden wie am Umfange gebildeten Hohlräume

Fig. 202.

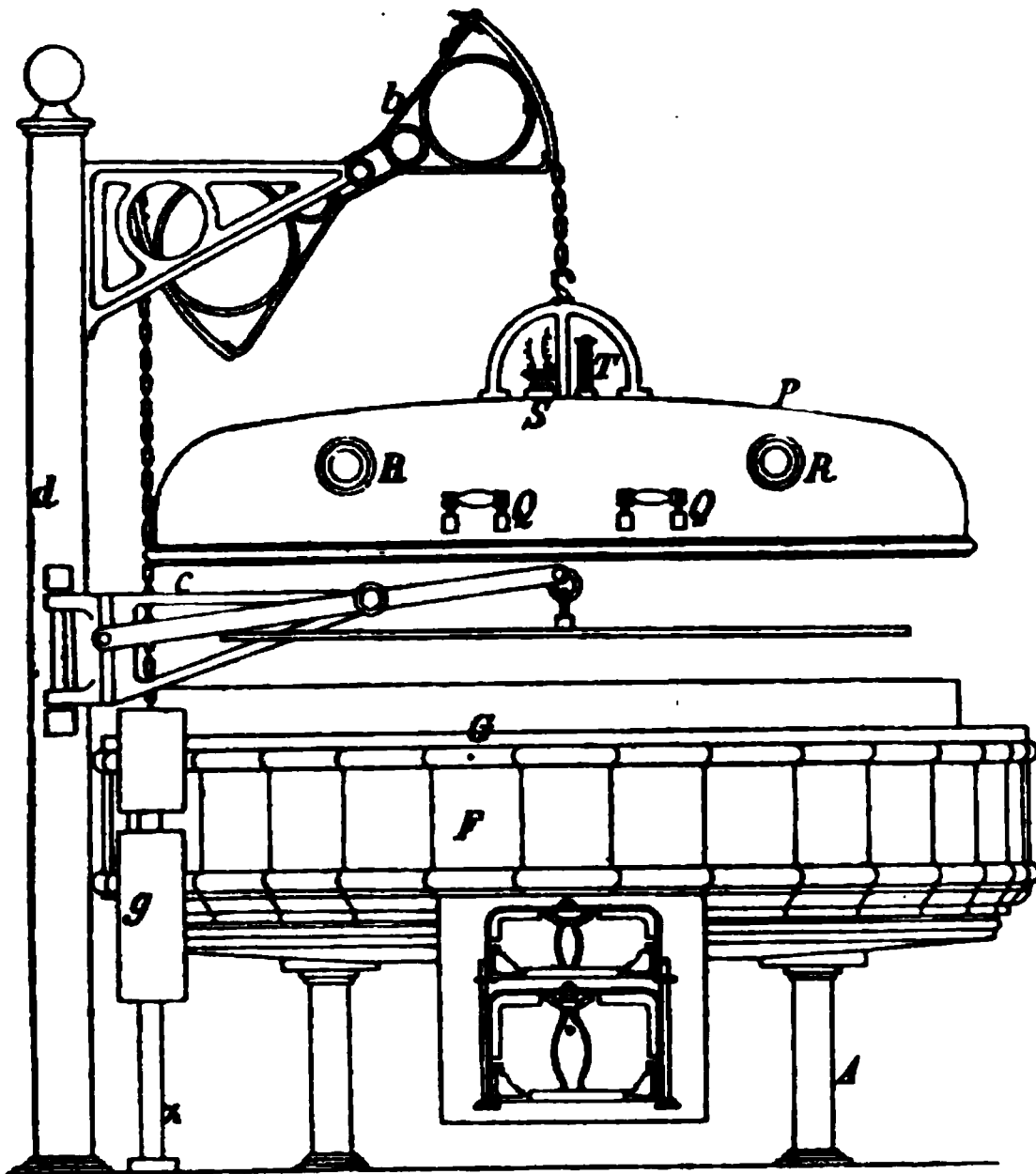
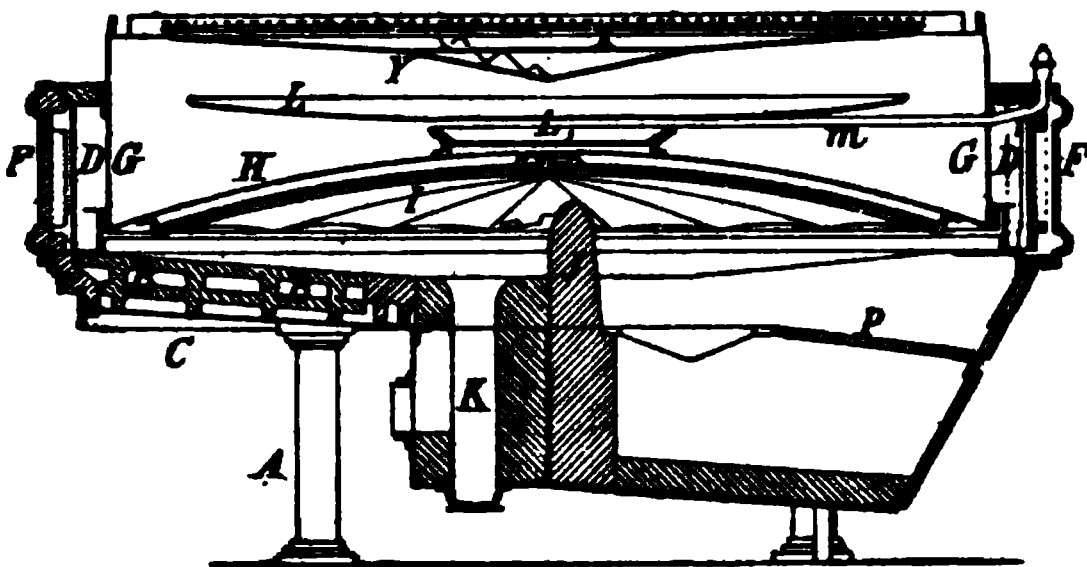


Fig. 203.



en zugleich zu grosser Wärmeausstrahlung. Die Feuerung ist eine n gewöhnliche mit vor den Roststäben liegender Platte *P* und Feuerbrücke *J*; sie ist etwas tiefer liegend als der Boden *B* und len die Heizgase nahe der Mitte durch einen Kanal *K* nach unten führt; der Kanal ist unten durch einen zum Reinigen abnehmbaren

Deckel verschlossen und wird seitlich mit dem Abzugsrohre nach den Schornsteinen verbunden. In diesen Ofen wird der eigentliche Backraum eingesetzt, welcher von einem von Winkeleisen getragenen Blechcylinder mit einwärts gewölbtem Boden H gebildet wird. Nahe an diesem Boden befindet sich über der Feuerung ein Schirm I , welcher das unmittelbare Anschlagen der Flammen an den Boden H verhindert, indem er die Flammen und aufsteigende Heizgase ausbreitet und sie zwingt, von aussen in dem Zwischenraume zwischen Schirm und Boden letzteren zu bestreichen, um so die Erwärmung des Backraumes gleichmässiger zu gestalten. Der Backraum enthält zuerst auf dem Boden H stehend eine Schale L_1 , in welcher das in dem Rohre m zugegossene Wasser verdampft und damit den nöthigen Wrasen liefert. Ueber der Schale L_1 liegt zur Zwecke der Wärmevertheilung ein ringförmiger Schirm L , dessen Oefnung dem Durchmesser der Schale L_1 entspricht, und darüber ein zweites etwas kegelförmiger Schirm Y mit einem oben eingelegten ebenen Deckel X . Zwischen diesen beiden Theilen ist eine ruhende Luftschicht geschaffen, um durch dieselbe die Wärmeabgabe an den Schirm Y zu regeln und ein entsprechendes Verhältniss zwischen der Luftwärme und der strahlenden Wärme herzustellen. Auf den Schirm Y kommen dann die Drahtsiebe zu liegen, welche von zackigen Blechleisten gestützt werden und das Backwerk tragen. Die Benutzung von Sieben macht das Bestreuen des Brodes an der Unterseite, zur Verhütung des Anbackens unnöthig und erlaubt auch der Hitze die Unterseite ebenso wie die obere Seite gleichmässig zu berühren. Es fällt damit auch der Uebelstand weg, dass das im Backofen auf Thonplatten gelegte Brod oft Verunreinigungen an der Unterseite zeigt, weg. Den Backraum bedeckt eine Glocke aus Blech, welches aussen mit einer die Wärme nicht leitenden Schicht belegt ist. Die Glocke P ist an einer Kette angehängt und durch ein auf der Stange z gleitendes Gegengewicht g ausgeglichen, so dass sie durch Anfassen an den Handgriffen Q leicht gehoben werden kann. In der Glocke sind mit Glas versetzte Schaulöcher R und eine den Backraum erleuchtende elektrische Glühlampe S vorhanden, so dass der Vorgang des Backens genau zu beobachten ist. Ein Thermometer T erlaubt auch das Ablesen der Temperatur im Backraume. An der Säule, welche die Kettenbogen b trägt, ist noch ein Arm c drehbar, an welchem die Drahtsiebe für das Backwerk angehängt und dann aus dem Ofen auf der Seite heraus bewegt werden. Man kann also schnell, während die Glocke P gehoben ist, die Entnahme der Siebe mit dem fertigen Backwerke und die frische Beschickung vornehmen. Die Feuerung kann mit Holz, Kohle oder Koks erfolgen. Eine Temperatur von 230 bis 260°C soll, 25 bis 50 Minuten anhaltend, je nach der zu backenden Waare zum Ausbacken genügen. — Diese Backöfen werden in 3 Grössen von 0,5 Meter, 1 Meter und 2 Meter Durchmesser zur Ausführung gebracht. Bei dem grössten Ofen ist der Brennmaterialienverbrauch zur Erzielung der angegebenen Temperatur 8 Kilogramm Koks und demnach der tägliche Koksbedarf (12 Arbeitsstunden) ungefähr 1 Hektoliter. Ueber die

Leistungsfähigkeit der Backöfen gibt folgende Tabelle Aufschluss. Es vermag zu fassen:

	Ein Ofen von	2 Meter	1 Meter	0,5 Meter
Gespaltene Brode von 2 Kilogr.	15	4	—	—
Ungespaltene „ „ 2 „	17	5	—	—
Gespaltene „ „ 1 „	20	5	—	—
Ungespaltene „ „ 1 „	82	6	—	—
Kleine Brödchen von 70 Grm.	200	46	12 Stück	—

Nach Urbanitzky¹⁾ besitzt die auf der hinteren Seite des Backofens befindliche Feuerung einen hohen Füllschacht *F* (Fig. 204), welcher nur einmal des Tages mit Kohle beschickt zu werden braucht. Die Verbrennungsluft tritt theilweise durch einen seitlichen Rost *R* zu, welcher durch einen Schieber *S* zu verschliessen ist, und unterhalb der Feuerung durch einen Kanal in den mit feuerfesten Ziegeln gitterartig ausgesetzten Raum *G*, wo sich die letztere erwärmt, sich hierauf mit den Gasen aus den Kohlen vereinigt und die vollkommene Verbrennung dieser bewirkt. Die Heizgase umspülen dann in Kanälen allseitig den Backraum *B*; der letztere hat einen Boden mit Thonplatten, welche auf einer starken Kiesbettung liegen. Dieselbe ist mit Thonröhren durchzogen und dient als Wärmespeicher, wie auch zur Erwärmung durchgeführter frischer Luft. Der zum Backen nöthige Wasserdampf wird in langen Röhren von geringem Durchmesser erzeugt, welche im obersten Zuge liegen. In den Backraum wird durch den um diesen führenden, mit Oeffnungen versehenen Kanal *K* erhitzte Luft eingeführt. Durch Stellung des Schiebers *S* kann die Heizung geregelt werden; bei gänzlichem Schlusse des Schiebers *S* sollen die Kohlen 4 bis 5 Tage in Glut bleiben. Durch Zulassen kalter Luft im Kanale *K* oder Regelung der Temperatur derselben, wozu für *K* und den Backraum *B* gesonderte Thermometer vorhanden sind, soll jede gewünschte Ausbackung erzielt und dem Gebäck ein gutes Aussehen gegeben werden können. Für Brod erhält der Backofen zwei Backräume; der untere hat eine Länge von 3,2 Meter und eine Breite von 3 Meter, der obere in der Mitte abgetheilte Raum ist 3,3 Meter breit und 3,5 Meter lang. Es sollen dann in einer Stunde bei 2maligem Beschicken 300 Brode, also bei einem Teiggewichte von 1,920 Kilogr. und einem Ausbackgewichte von 1,680 Kilogr. in der Stunde 504 Kilogr. Brod fertig werden. Der tägliche 24stündige Bedarf an Steinkohlen (Würfel) beträgt dabei 100 Kilogr.

Fig. 204.

1) Prakt. Maschinenconstr. 1885 S. 380.

J. L. W. Olsen in Kopenhagen (*D. R. P. Nr. 32 386) beschreibt eine Backofenthür mit Schauöffnung, — C. Th. Seidel in Dresden (*D. R. P. Nr. 30 231) einen verstellbaren Backherd, — Lamoureux Mansiot¹⁾ einen Backofen mit aufgelagertem Dampfwickler, — Th. Kade in Bergeborbeck (*D. R. P. Nr. 30 387) eine Vorrichtung, um ausrollende Backherde mit Backwaare schnell zu besetzen (vgl. J. 1884 730).

Stärke und Dextrin.

Nach fortgesetzten Kartoffelanbauversuchen von F. Heine u. A.²⁾ lieferten auch im J. 1884 die Kartoffelsorten Eos, Alkohol und Lippische Rose die höchsten Erträge an Stärke (vgl. J. 1883. 668).

Die bisherigen Versuche zeigten, dass Kartoffeln auf Moorboden weniger Stärke enthalten als auf Sandboden. Neuerdings hat sich aber gezeigt, dass dieser geringere Stärkegehalt der Kartoffeln nicht dem Moorboden, sondern der Kainitdüngung zuzuschreiben ist. Nach Versuchen von Fleischer³⁾ zeigten Kartoffeln, welche neben Phosphat und Chilisalpeter auch Kainit zu verschiedenen Zeiten erhalten hatten folgende Stärkeprocente:

Kainitdüngung am	12. Nov. 1881	23. Dec. 1881	19. April 1882
Stärkeprocente . . .	16,0	13,4	12,0

Es ist also bei den Kartoffeln, für welche Kainit bereits im Herbste angewendet war, der Stärkegehalt um beinahe 5 Proc. höher als dort, wo die Kainitgabe erst im Frühjahr erfolgte (vgl. J. 1884. 733).

O. Saare⁴⁾ untersuchte die Veränderungen des Stärkegehaltes von Kartoffelproben beim Lagern in einem Zimmer von mittlerer Temperatur. Von 5 Proben zeigte nach 14 Tagen nur eine 0,8 Proc. Stärke weniger, die übrigen 0,4 bis 1,0 Proc. Stärke mehr, dabei einen Gewichtsverlust von 1,3 bis 6 Proc. Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass es nicht rathsam ist, beim Kartoffelhandel nach dem Stärkegehalte auf Proben sich zu berufen, welche mehr oder weniger Zeit nach der Probenahme gelagert haben, da Änderungen in ihrem Stärkegehalte eingetreten sein können und das Ergebniss ihrer Untersuchungen immerhin ein anfechtbares bleibt.

Reinke⁵⁾ fand in einer Kartoffelprobe von 1,0788 spec. Gew. welche somit nach der Tabelle von Behrend und Morgen um 12 Proc. Stärke enthalten sollte, 20,82 Proc. Trockensubstanz und 16,35 Proc. Stärke, so dass also die Stärkebestimmung aus dem spec. Gew. nicht zuverlässig ist (vgl. J. 1880. 534).

1) Armengaud Publ. Ind. 28 S. *365.

2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1885 S. 137, 179, 194 u. 273.

3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1885 S. 279.

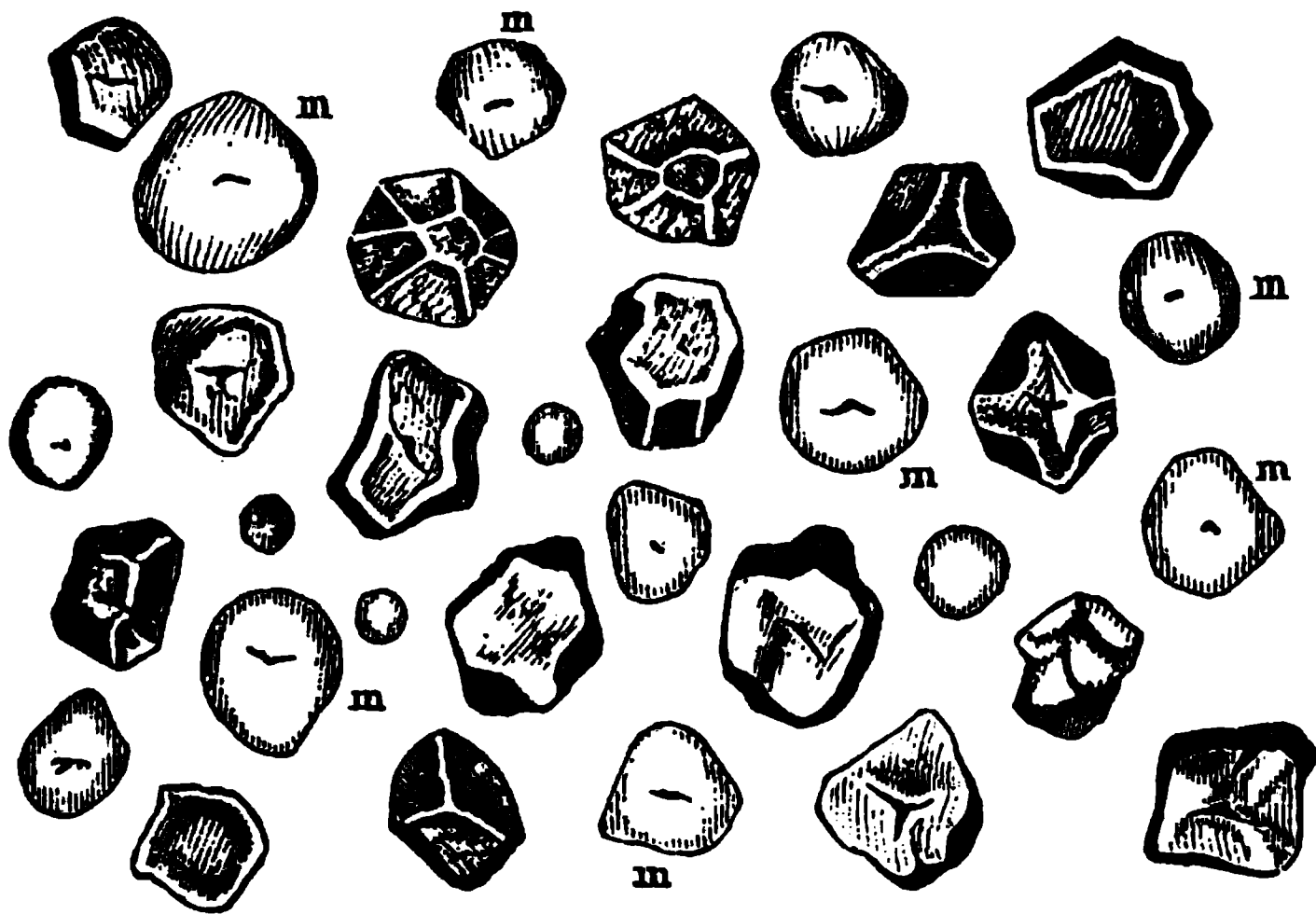
4) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1885 S. 454.

5) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1885/86 Bd. 9 S. 29.

Bei Stärkeuntersuchungen ist nach A. Tschirch¹⁾ zu unterscheiden zwischen typischen und Nebenformen. Maismehl enthält zwei verschieden gestaltete Stärkekörner, je nachdem dieselben dem Horn- oder Mehlerendosperm entstammen.

Das verschiedene Verhalten rührt daher, dass im Hornendosperm die einzelnen Stärkekörner so dicht aneinander liegen, dass sie als fast lückenlos zusammenschliessende Massen die Zellen erfüllen, oder doch nur dünne Plasmapierten zwischen sich lassen, während sie im Mehlerendosperm locker gehäuft in den Zellen liegen. Durch diese verschiedene Anordnung ist die Form der Körner bedingt. Dieselben sind nämlich im Hornendosperm in Folge des gegenseitigen Druckes sichtlich deutlich polyedrisch abgeplattet, im Mehlerendosperm dagegen von rundlicher Gestalt. Diese zuerst von Payen²⁾ hervorgehobene Eigenthümlichkeit der Maisstärke ist der Grund, weshalb wir in dem Maismehl³⁾ stets zwei Formen von Körnern neben einander finden: 1) Mehr oder weniger scharfkantige, nahezu isodiametrische polyedrische, meist mit einem

Fig. 205.



Maisstärke. m Körner aus dem Mehlerendosperm.

mittleren Spalt versehene, stets ungeschichtete, oft zu mehreren noch zusammenhängende Körner von nahezu derselben Grösse (Fig. 205) und

1) Archiv der Pharm. 223 S. *521.

2) Mémoire sur l'amidon, considéré sous les points de vue anatomique, chimique et physiologique in Annales des scienc. nat. 1838 Bd. 2 S. 27.

3) Dasselbe gewinnt praktisch täglich mehr an Bedeutung. Nicht nur die „Maizena“ ist Maismehl, sondern auch das neuerdings zum Backen empfohlene „Mondamin“.

2) rundliche, ungeschichtete, völlig isolirte (oder geschlossene Gruppen bildende) Körner, denen der Spalt bisweilen (wennschon nicht gehäufig) fehlt, die aber eine viel grössere Variabilität in den Grössenverhältnissen besitzen. (Fig. 205 m.) Beide Formen gehen an der übrigens schmalen Grenzzone ineinander über. — Die Stärkekörner des Hornendosperms sind übrigens, wie auch aus der Fig. 205 ersichtlich, nur sehr selten genau isodiametrisch, sondern vielmehr in der Regel nach sehr ungleichseitig. Aus einem Querschnitte durch das Hornendosperm möchte man fast das Gegentheil erwarten.

A. Tschirch sah, ebensowenig wie Wiesner, an den Körnern eine Schichtung. Nägeli fand an einzelnen runden Körnern (jedenfalls sehr selten) einige Schichten. Niemals treten dieselben jedoch mit der Deutlichkeit und Schärfe und in der Anzahl, wie sie Harz fälschlich darstellt, auf. Rundliche, den Körnern des Mehlandosperms ähnliche Stärkekörner finden sich in jungen Samen. Im Mehlandosperm treten bisweilen auch zusammengesetzte, aus nur wenigen Theilkörnern bestehende Körner auf, dieselben sind jedoch sehr selten.

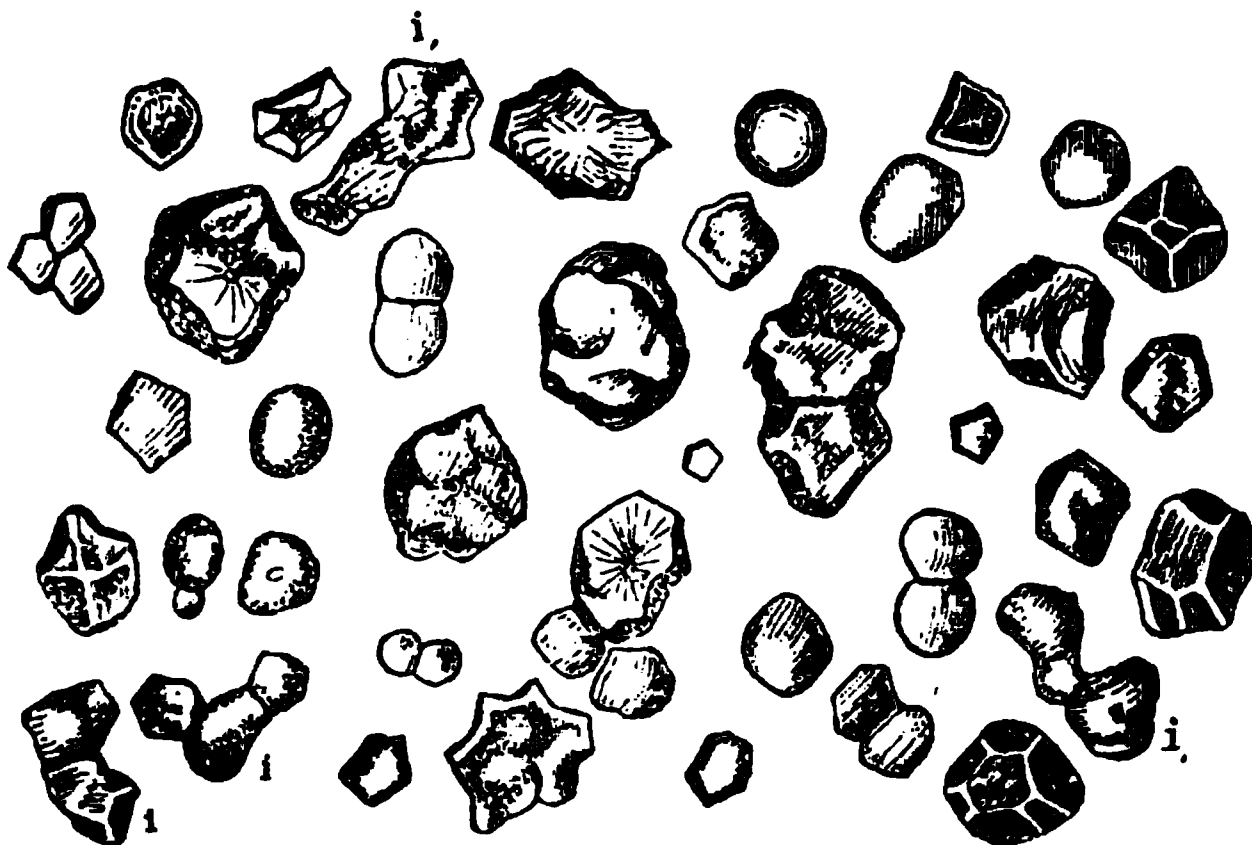
Corrodirte Körner fanden sich in käuflichem Maismehl nicht in dem Samen der Ernte niemals. Sie treten nur in unreifen Samen auf, oder entstehen bei der Keimung, wenn das Korn durch die Einwirkungen der bei der Keimung entstehenden Fermente einer alkalischen Auflösung anheimfällt.

Tschirch fand auf Grund sehr zahlreicher Messungen den Durchmesser der am häufigsten vorkommenden polyëdrischen Körner zwischen 10 und 18 Mikromillim. schwankend. Die am häufigsten vorkommenden runden Körner maassen etwas weniger, etwa 9 bis 15 Mikromillim. Ausserdem fand er in den Mehlen, verhältnissmässig selten freilich, kleinere runde Körner von 5 bis 8,5 und grössere polyëdrische Körner von 20 Mikromillim. und mehr (bis 23), eine Grösse, die die runden Körner niemals erreichen. Körner von 30 oder gar 35 Mikromillim. dürften zu den Seltenheiten gehören.

Die Buchweizenfrucht lässt ebenfalls einen deutlichen Unterschied zwischen Horn- und Mehlandosperm erkennen. Das Hornendosperm nimmt die Peripherie des Samens ein, während das Mehlandosperm an der (im Querschnitt) S-förmigen Begrenzungslinie der beiden Endospermhälften, also an den Rändern der gebogenen Carya-Donen liegt. Der Umstand, dass wir das Mehlandosperm stets in der Nähe des Keimlings finden, scheint darauf zu deuten, dass dies von physiologischer Bedeutung für die Pflanze ist. Thatsächlich wird auch dieser Theil des Endosperms, da die Stärkekörner hier isolirt liegen, den Auflösungsprocessen während der Keimung mehr Angriffspunkt darbieten, als das dichte Mehlandosperm, und gleichzeitig auch aus dem gleichen Grunde eine ausgiebigere Fortleitung der gelösten Reservestoffe zu dem Keimling hin ermöglichen. — Es finden sich: 1) Sehr verschieden grosse, polyëdrische, aber nicht so scharfkantige Körner wie beim Reis, von sehr wechselnder Grösse. Auf etwa 5 bis 6 kleineren

Körner kommt ein auffallend grosses. Die Körner besitzen oft feine Radialrisse. 2) Rundliche Körner, bald einfach, bald zu zweien zusammengesetzt, ovale sehr selten, Kern nicht sichtbar. — Ausser diesen beiden stets ungeschichteten Formen kommen nun auch zusammengesetzte Stärkekörner von eigenthümlicher Gestalt (und deren Theilkörner) vor. Dieselben bilden entweder einfache Reihen oder mannigfach verbogene oder gelappte Gebilde. Am häufigsten fanden sich Formen, die den in Fig. 206 bei *i* und *i*, dargestellten glichen („gekrümmte Stäbchen“). Die Einzelkörner derselben sind bisweilen so innig mit einander verschmolzen, dass eine Begrenzungslinie zwischen ihnen kaum wahrzu-

Fig. 206.

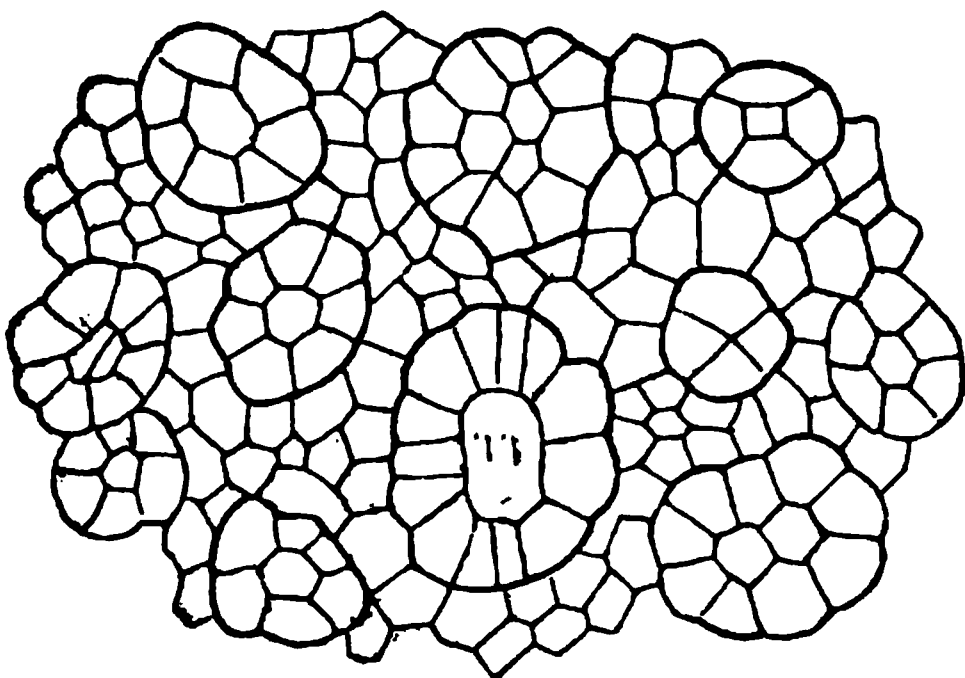
Buchweizenstärke. *i* zusammengesetzte Körner.

nehmen ist. Auch einfache, aus 5 bis 6 Körnern bestehende Stäbchen finden sich nicht selten. Dagegen fehlen rundliche Conglomerate, wie bei Reis und Hafer gänzlich. — Diese eigenthümlichen zusammengesetzten Stärkekörner sind für das Buchweizenmehl charakteristisch, sie bilden die „typische Form“. — Die polyëdrischen Körner liefern die grössten Formen. Wie aus Fig. 206 ersichtlich, liegen im Hornendosperm sehr verschieden grosse Körner dicht neben einander, zwischen verhältnissmässig kleinen finden sich relativ grosse in geringerer Anzahl eingestreut. Das Verhalten gibt auch dem Mehl den Charakter. Tschirch fand die im Mehl sofort durch ihre Grösse auffallenden Grosskörner des Hornendosperms von einer 15 Mikromillim. niemals übersteigenden Grösse. Die Mittelform der Hornendospermkörner besitzt nach sehr zahlreichen Messungen die Grösse von 8,5 bis 10 Mikromillim. Die kleinsten Körner, die sowohl rund als eckig sind, erreichen eine Grösse von 1,5 bis 2,5 Mikromillim. kaum. Dieselben sind nicht sehr häufig, häufiger (in etwa gleicher Anzahl, wie die oben als Mittelform bezeichneten Körner) sind Körner von 5 bis 7 Mikromillim. Aus alledem geht hervor, dass die

Grösse sehr wechselnd ist, die Werthe aber fast durchweg niedriger liegen als beim Mais. Die Grosskörner des Hornendosperms besitzen freilich einige Aehnlichkeit mit den kleineren Maiskörnern, sind jedoch nicht so zahlreich im Mehl vertreten.

Die Reisstärke ist der Buchweizenstärke ebenfalls sehr ähnlich, doch sind die Stärkekörner bei ihr viel gleichartiger, da das Meh-

Fig. 207.



Querschnitt durch das Endosperm der Reisfrucht.

Hintergrund tritt. Die Stärkekörner des Reis sind fast ausnahmslos scharfkantig (3-, 4-, 5-, 6-eckig) fast krystallartig, oft spitzwinklig und sehr viel gleichartiger in Grösse und Gestalt, als die des Buchweizens. Rundliche Formen hat er so gut wie niemals gefunden. Da die Zellen des Eiweiss der Reisfrucht dicht mit Stärke erfüllt sind (Fig. 207), überrascht die scharfkantige Gestalt der Körner nicht. In der Masse der Stärkekörner

finden sich aber auch, allseitig fest mit ihnen verbunden, grössere Conglomerate eingebettet, die schon auf einem Querschnitte durch das Eiweiss (Fig. 207) deutlich als solche hervortreten. Dieselben besitzen — und dadurch unterscheiden sie sich von den ähnlichen Bildungen beim Hafer — nicht vollständig gleichmässig runde Umrisse, wenn schon sie freilich sich von einem regelmässigen Oval nicht viel entfernen. Auch im Mehl trifft man sie wohl noch an, in der käuflichen Reisstärke nur sehr selten, höchstens sind da und dort noch Bruchstücke aufzufinden in Gestalt mehrerer zusammenhängender Körner (Fig. 208 i). Da der Umriss der Conglomerate nur selten rund ist, sind auch einseitig abgerundete Körner, wie die bei i dargestellten, im Hafermehl so häufig vorkommen, selten. Die Scharfkantigkeit ist eben die hervorstechendste Eigenschaft der Reisstärkekörner. — Tschirch fand, dass die grössten Körner 8,5 Mikromillim. nicht überschritten, die meisten besitzen eine Grösse von 4,5 bis 6 Mikromillim., die Reisstärke ist also im Durchschnitt kleiner als die Buchweizenstärke.

Die Haferstärke ist gleichfalls mit der Reis- und Buchweizenstärke nicht zu verwechseln. Der Hafer besitzt keine Differenzierung zwischen Horn- und Mehrendosperm, die Stärkekörner liegen vielmehr (etwa wie beim Roggen und Weizen) in allen Zellen locker gehäuft. Dennoch aber treten zwei deutlich unterscheidbare Charakterformen an

den Körnern hervor. 1) Grosse, auch im Mehl noch häufig völlig intakt zusammengesetzte Stärkekörner von ovaler Form mit runden Umriss-Conturen (Fig. 209 $\dot{\iota}$), sowie deren Theilkörner und 2) Rundliche und

Fig. 208.

Reisstärke. $\dot{\iota}$ Bruchkörner.

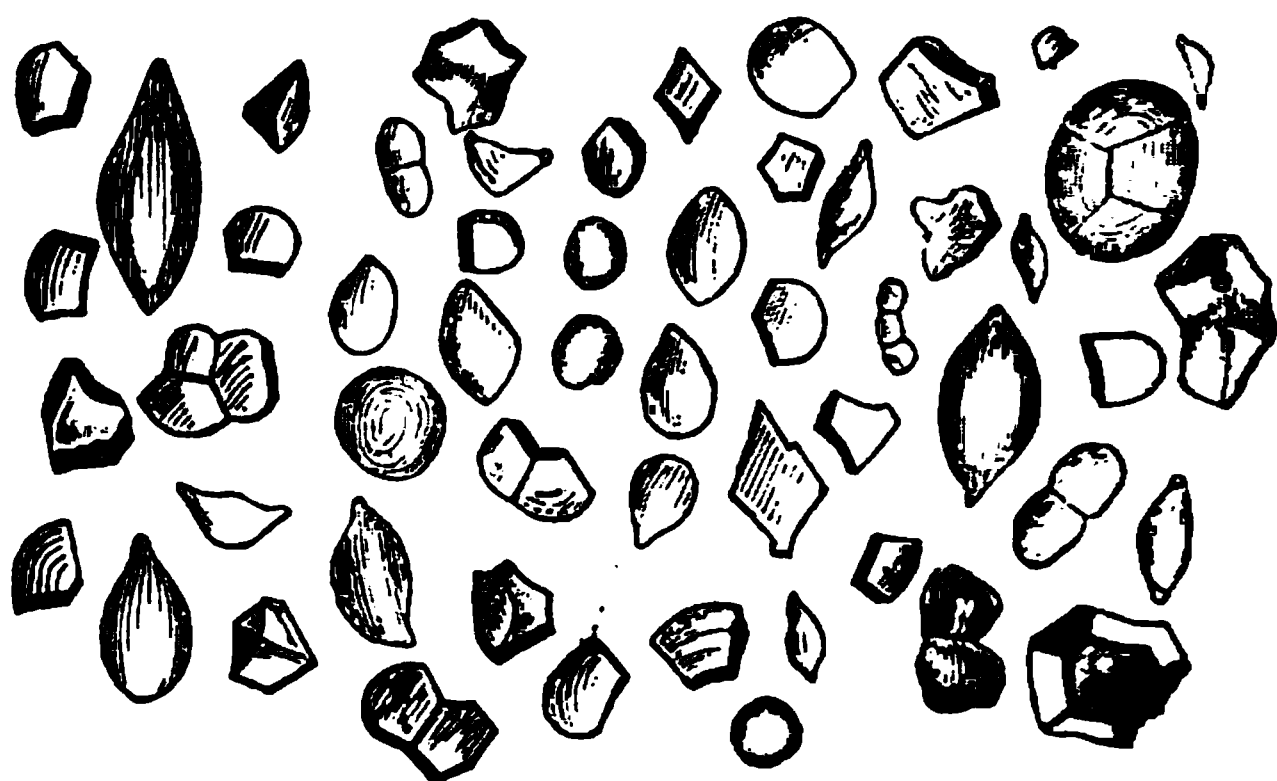
genau runde Körper, oft zu zweien zusammenhängend. Daneben grössere und kleinere eiförmige und spindelge Körner mit ein- oder beiderseitigem Nabel (Füllstärke). Da diese eigenthümlichen Conglomerate durchaus nicht auf den Hafer beschränkt sind, sondern vielen Samen, welche gemahlen im Handel anzutreffen sind, eigenthümlich sind, so können sie bei der Beurtheilung einer etwaigen Fälschung erst in zweiter Linie in Betracht kommen. Sie sind übrigens sehr viel beständiger als die ähnlichen beim Reis, was darin seinen Grund hat, dass sie mit ihrer Umgebung nicht verwachsen sind, sondern frei in dem Haufwerk der „Füllstärke“ liegen. Nichtsdestoweniger zerfallen einige von ihnen doch in die Theilkörner und so findet man denn dergleichen stets im Mehl. Dieselben sind entweder scharfkantig, wenn sie aus dem Innern der Conglomerate stammen, oder einseitig abgerundet, wenn sie an der Randpartie lagen. Sehr viel mehr wie diese lassen sich die Körner der „Füllstärke“

Fig. 209.

Querschnitt durch das Endosperm der Haferfrucht.

diagnostisch verwerthen, besonders jene spindelförmigen Formen, auf die zuerst Höhnel die Aufmerksamkeit lenkte. Neben diesen finden sich auch eiförmige, vielen Pilzconidien nicht unähnliche Gestalten. Tschirch fand beide Formen stets entweder einer- oder beiderseits in einen kurzen

Fig. 210.



Nabel ausgezogen. Die grösseren Spindelformen haben bis 15 Mikromillim. Längsdurchmesser, während die kleinen 5 Mikromillim. kaum erreichen. Diese Formen sind als die für das Hafermehl typischen zu betrachten. Beizählen könnte man ihnen noch die völlig runden Körner, die einer Kugel fast vollständig entsprechen. Weder Reis, noch Buchweizen, noch Mais besitzen derartige Körner. — Die Theilkörner der Conglomerate sind durchschnittlich 5 bis 7 Mikromillim. gross (meist maassen sie 7). Die kugelrunden Körner waren meist ebenso gross, einige erreichten jedoch 10 Mikromillim. Im Durchschnitt ist also die Haferstärke gleichfalls grösser als die des Reis. — Den runden Körnern des Hafers und Buchweizens fehlt der Spalt durchweg. Dagegen tritt er sich fast ausnahmslos beim Reis. — Somit ist es also nicht so schwierig, die 4 fraglichen Mehle von einander zu unterscheiden, wenn man nur auf die typischen Formen jeweilig Rücksicht nimmt und die Grössenverhältnisse nicht ausser Acht lässt.

Maisstärke. Im September 1882 trat in Südtirol anhaltendes Regenwetter ein, so dass innerhalb 3 Tagen vom 15. bis 17. September 258 Millim. Regenhöhe erhalten wurde. Durch die Ueberschwemmungen wurden u. a. auch die Maisfelder arg beschädigt. K. Portele¹⁾ untersuchte nun Proben von gelbem grosskörnigem Mais aus dem Ueberschwemmungsgebiete (Nr. 1 bis 4), sowie verschiedene nicht beschädigte Maissorten (Nr. 5 bis 18) und fand in 100 Theilen:

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 32 S. 241.

Nr.	Sorte	Jahrgang	Wasser	Trockensubstanz	Asche	Fett	Stickstoff haltige Substanzen	Gesamtgehalt an Stickstoff freien Substanzen ohne Fett und Asche	Direkt bestimmte Stärke
1	Havarirt und verschlammt	1882	15,84	84,16	2,45	4,12	11,24	68,20	54,31
2	Bester Mais des Jahres .	1882	14,28	85,72	1,29	4,25	13,75	69,43	55,72
3	Schlechtester Mais . . .	1882	13,41	86,59	1,36	4,23	12,31	68,69	52,24
4	Gekeimter Mais . . .	1882	10,12	89,88	1,83	4,41	8,45	75,19	38,14
5	Weisser Mais (Tirol) . .	1881	12,41	87,59	1,08	4,69	11,32	70,50	57,92
6	Ungarischer Cinquantino .	1882	14,22	85,78	1,62	4,91	14,23	65,02	53,91
7	Desgleichen	1881	14,00	86,00	1,62	4,46	10,93	68,99	58,24
8	Desgleichen	alt	13,20	86,80	1,48	4,83	10,12	70,37	60,49
9	Selice Mantovano . . .	1882	13,20	86,80	1,17	5,09	11,68	68,86	58,47
10	Früh-weisser Paduaner .	1882	13,50	86,50	1,57	4,45	11,34	69,14	59,68
11	Amerikan. Pferdezahlmais	1882	13,63	86,37	1,13	5,32	9,62	70,30	56,72
12	Gewöhl. gelber ungar. .	1882	13,43	86,57	1,57	4,75	9,50	70,75	59,47
13	Italienischer Cinquantino	1882	13,50	84,50	1,35	4,50	12,56	68,09	57,43
14	Italienischer Pignoletto .	1882	13,68	86,32	1,32	4,74	12,81	67,45	61,24
15	Szecler Mais	1882	12,95	87,05	1,58	5,69	9,50	70,28	61,03
16	Burpells Mamuth Corn .	—	12,48	87,52	1,62	5,05	11,18	69,67	60,21
17	Landreth Early Summer .	1882	14,50	85,50	1,40	4,98	11,68	67,44	59,01
18	King Philip braun . . .	alt	11,15	88,85	1,31	4,47	11,04	72,03	62,34

Probe Nr. 1 war von einem Maisfelde, welches längere Zeit unter Wasser gestanden hatte, Probe 4 hatte schon zu keimen angefangen. Die Untersuchung zeigt nun, dass die Zusammensetzung dieser mehr oder weniger nur nothreif gewordenen Maisproben nicht nennenswerth verschieden war von gutem, nicht beschädigtem Mais. Gekeimter Mais ist dagegen an dem geringen Gehalte an Stickstoff haltigen Stoffen und Stärke bei gleichzeitigem Vorhandensein von Fruchtzucker zu erkennen. — Zur Erzeugung von Polentamehl (Maisgries) wird nur der äussere, hornartig aussehende, bei den gelben Maissorten mehr oder weniger gefärbte Theil der Maiskörner verwendet, während der innere rein mehlig, weissliche Antheil ein bedeutend geringwerthigeres, hauptsächlich als Viehfutter verwendetes Mehl bildet. Je grösser der hornige Theil an einem Maiskorne ist, desto werthvoller wird dasselbe für die Polentamehlerzeugung, desto mehr Polentamehl lässt sich aus denselben gewinnen und desto kleiner ist der Abfall. Aus diesem Grunde sind auch die Preise der verschiedenen Maissorten im Handel so verschieden und wird z. B. der italienische Pignoletto und Rancetto, bei welchen Sorten der hornige Antheil sehr stark entwickelt ist, oft um $\frac{1}{3}$ theurer bezahlt als der hier vielfach gebaute gewöhnliche grosskörnige Mais und gilt allgemein in der Bevölkerung, dass man von denselben weniger zur Sättigung braucht und die Polenta sich daraus auch besser bereiten lässt. — Da sich aus der Zusammensetzung der ganzen Maiskörner der ver-

schiedenen im Handel mehr oder weniger geschätzten Maissorten kein Unterschied ersehen liess, welcher den geringeren oder grösseren Nährwerth derselben zu erklären im Stande war, wurde beim gewöhnlichen gelben, grosskörnigen Mais von denselben Körnern sowohl der äussere hornartige, als auch der innere mehlig Theil besonders untersucht:

Bestandtheil	Horniger äusserer Theil des Maiskornes	Mehliges innerer Theil des Maiskornes
Wasser	9,01 Proc.	10,8 Proc.
Trockensubstanz	90,99	89,2
Asche	1,24	4,20
Fett	2,32	6,47
Stickstoff haltige Substanzen	15,84	10,23
Rohfaser	2,31	0,76
Stickstoff freie Extractstoffe (Stärke u. dgl.) .	69,28	70,53

Somit hat der äussere hornige Theil thatsächlich einen höheren Nährwerth als der mehlig Theil. Bei dem überschwemmten Mais war die Trennung des mehlig und hornig Theil schwer oder gar nicht ausführbar, so dass dieser Mais nicht zur Herstellung von Polenta geeignet war, trotz gleicher procentischer Zusammensetzung mit gutem Mais. — Die fortschreitende Reifeentwicklung beim grosskörnigen gelben Mais ergibt sich aus den in der dritten Tabelle ersichtlichen Analysenzahlen.

Entnahme und Untersuchung		Gewicht von 100 Körnern	Wasser	Trockensubstanz	Die Trockensubstanz enthält Proc.						
					Asche	Fett	Stickstoff haltige Substanz	Fruchtzucker	Rohrzucker	Stärke	Stickstoff freie Stoffe
31. Aug.	Knapp nach der Reife	Grm. 4,939	89,35	10,65	5,45	5,21	32,25	13,61	12,207	27,90	31,1
	Noch milchig	11,024	84,68	15,32	4,82	4,55	25,75	6,13	8,619	48,88	54,6
	Körner beginnen gelb zu werden	19,776	69,19	30,81	2,81	4,84	20,04	2,72	5,827	54,23	59,3
11. Sept.	Zeitpunkt des Entfahnen	36,93	56,63	43,37	1,95	5,21	18,50	1,43	2,451	54,87	70,0
8. Okt.	—	39,00	34,75	65,25	1,44	4,92	15,54	0,032	0,615	58,46	71,0
11. Okt.	Allgemeine Maisernte	39,20	38,32	61,68	1,75	5,02	16,51	Un-sicher	0,035	64,26	70,0

Reisstärke. Der Klebreis, *Oryza glutinosa*, aus Siam enthält nach U. Kreusler ¹⁾ trocken:

Fett	0,68
Rohprotein	8,89
Rohfaser	0,76
Asche	0,69
Zucker	8,65
Dextrin	3,35
Stärke (Diff.)	76,98

um die Weichflüssigkeit durch Hahn *h* ablassen zu können. Der Rest bleibt dann halb trocken auf dem Boden *p* liegen.

Um die Stärke und den Kleber, welche im Stärkewasser erhalten sind, von einander zu trennen, wenden T. H. Müller und J. W. Decastro in New-York (*D. R. P. Nr. 24 805) eine zu diese

Fig. 211.

Zwecke besonders eingerichtete Schleudermaschine an. Wegen der Verschiedenheit der spezifischen Gewichte werden darin die Stärketheilchen durch die Fliehkraft kräftiger nach außen wärts gestrieben als die überschüssige Flüssigkeit mit dem Kleber; die Stärke legt sich deshalb am Trommelmantel der Schleuder an, wobei die Neigung der Stärkekugeln

an bereits gebildeten Stärkeflächen zu haften, diese Ablagerung unterstützt, während der in der überschüssigen Flüssigkeit vertheilte Kleber innerhalb der Stärkeausscheidung einen Ring bildet. Die Entfernung der Flüssigkeit erfolgt während der Stärkeausscheidung dauernd durch die Schleuder selbst, indem die mit der Trommel kreisende Flüssigkeit wie bei einer Bourdon'schen Pumpe in der Mündung eines tangential gegen den inneren Trommelumfang gebogenen Rohres, welches die Erfinder den Ausräumer nennen, getrieben wird ¹⁾.

Nach L. v. Wagner und A. Gillitzer in Budapest (*D. R. P. Nr. 33 065) werden die bisher üblichen wagrecht kreisenden Bürsten zum Durchtreiben des Stärkebreies durch Siebe, welche die letzteren sehr bald unbrauchbar machen, durch mit Tuch oder Filz besetzte Lineale ersetzt, welche mittels knieförmiger Gelenkstücke beweglich aufgehängt sind und sich deshalb ohne starke Reibung immer genau an die Siebfläche anschmiegen ²⁾.

Nach L. Günther in Neustadt (D. R. P. Nr. 33 625) werden 100 Th. Pülpe mit 1 Th. Chlorkalk gemischt 2 Monate lang in Gruben sich selbst überlassen, mit dem letzten Stärkeschlamm aus den Absatzbehältern in einer Mühle innig vermischt und gesiebt. Aus der hier abfließenden milchigen Flüssigkeit setzt sich eine geringere Sorte Stärke ab. Die übrig bleibende Flüssigkeit wird in bekannter Weise auf Cellulose verarbeitet, welches als Ersatz von Holz und Elfenbein dient.

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 257 S. *281.

2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 259 S. *317.

W. H. Uhland in Leipzig (*D. R. P. Nr. 32 256) beschreibt die Herstellung rechteckiger Stärkekuchen mittels Pressluft.

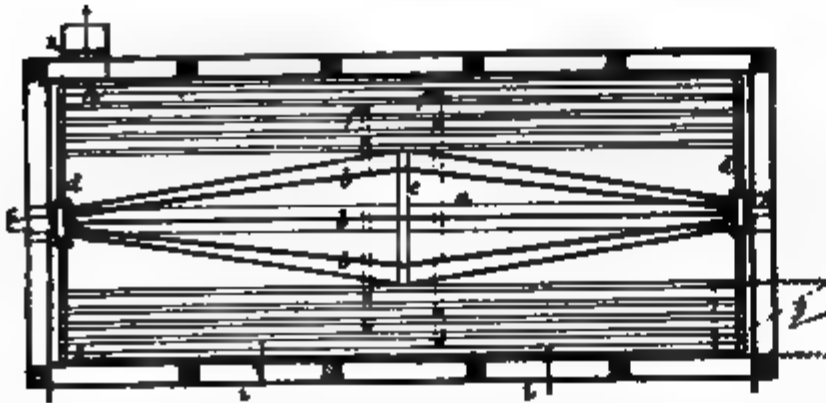
L. Virneisel in Miltenberg (D. R. P. Nr. 33 189) versetzt den Kartoffelfruchtsaft der Stärkefabriken nach Abscheidung der Eiweissstoffe durch Erhitzen mit einem Aluminiumsalze, z. B. dem Sulfat oder Chlorid, und Kalkmilch und scheidet dadurch den grössten Theil der Admidstickstoffverbindungen, der Phosphorsäure und der organischen Säuren als unlösliche Calciumaluminatverbindungen ab. Für Düngungszwecke neutralisirt man diesen Niederschlag mit Magnesiumsulfat, worauf man ihn ohne Verlust an Ammoniak trocknen kann.

Das Trocknen von Stärke, Farbwaaren und ähnlichen breiigen, stark Wasserhaltigen Massen ist nach E. Passburg in Moskau (*D. R. P. Nr. 28 971 und *Nr. 32 252) vortheilhaft im luftverdünnten Raume auszuführen ¹⁾.

C. L. Fehrmann in Parchim (*D. R. P. Nr. 29 600) verwendet zum Trocknen der Stärke eine in einem Gehäuse angebrachte Trommel, deren Welle *a* (Fig. 212 und 213) mit 8 eisernen Sprengbolzen *b* versehen ist. Auf die eisernen Zapfen *c* sind die Scheiben *d* geschraubt, in denen eine Anzahl Stäbe mit den Enden befestigt sind.

Fig. 212.

Fig. 213.



Zur fernerer Befestigung der Stäbe dienen die Scheibe *e* und die Kränze *f*, welche zwischen den einzelnen Stabreihen angebracht sind. Die zu trocknende Stärke wird in dem Einlauf *g* so geschüttet, dass die Stärke von der äusseren Stabreihe in feinen Schichten abgeschabt und mitgenommen wird. Auf der höchsten Stelle der Trommel fällt diese abgeschabte Stärke von den äussersten Stäben ab und von Stab zu Stab der inneren Stabreihen nach unten, von wo aus die Arbeit sich von vorn vollzieht. Durch die geneigte Lage der Trommel schiebt sich die Stärke in der Trommel nach dem Auslaufe zu, wo sie getrocknet und in der feinsten Zertheilung von den äusseren Stäben mittels der auf denselben sitzenden schiefen Ebenen *h* ausgeworfen wird und bei *x* den Apparat verlässt. Die zum Trocknen der Stärke erforderliche Luft tritt aus dem Wärmeofen durch den an der ganzen Trommel entlang laufenden Kanal

1) Dingl. polyt. Journ. 259 S. *86.

bei i ein, wird von den Stäben der Trommel, welche sich mit der Luft- richtung dreht, mit herumgezogen, um oben, ihrer Wärme beraubt, durch das Luftfilter k abziehen, welches den Staubverlust während der Arbeit verhindert.

L. Sostegni¹⁾ findet durch Behandlung von Reisstärke mit 2proc. Salzsäure das Verhältniss zwischen Stärke und Dextrose zu 93.5:100.

H. T. Brown und G. H. Morris²⁾ untersuchten die nicht kry- stallisirbaren Produkte der Einwirkung von Diastase auf Stärke. Die erste Angabe über die Bildung eines gummiartigen Stoffes bei der Behandlung von Stärke mit Säuren macht Vogel³⁾ Biot und Persoz⁴⁾ nannten denselben wegen seiner Rechtsdrehung Dextrin (vgl. J. 1879. 686). Die aus Stärkekleister unter dem Ein- flusse von Malzextract bei irgend einer Temperatur über 40° entstehenden Verwandlungsprodukte müssen nach ihrem specifischen Drehungs- und Reductionsvermögen als Maltose ($[\alpha]_{3,86} = 150^\circ$, $k_{3,86} = 61$)⁵⁾ und einem nicht reducirenden Dextrin mit einem specifischen Drehungs- vermögen von $[\alpha]_{3,86} 216^\circ$ angesprochen werden. Es wurden z. B. je 5 Grm. Stärke mit 5 Kubikcentim. Malzauszug eine Stunde lang auf 62° erwärmt. Der erhaltene Syrup ergab: $[\alpha]_{3,86} = 204.3^\circ$ und $k_{3,86} = 10.7$. Hieraus folgt die Zusammensetzung = 17,2 Maltose und 82,8 Dextrin, verlangend $[\alpha]_{3,86} = 204,6^\circ$ und $k_{3,86} = 10,5$. Der Syrup wurde auf 100° erhitzt und allmählich 90procentiger Alkohol zugegossen, bis sich ein geringer bleibender Niederschlag zeigte, das Ganze wurde auf dem Wasserbade heiss gehalten. Die Flüssigkeit wurde dann zur Abkühlung hingestellt und die klare Lösung von der ausgeschiedenen Substanz abgegossen. Diese klare Lösung wurde dann von Neuem auf dem Wasserbade mit mehr Alkohol behandelt, bis sich wieder ein bleibender Niederschlag gebildet hatte. Dieser Vorgang wurde 5 mal wiederholt, jede Fällung in Wasser gelöst, noch einmal mit starkem Alkohol gefällt, in Wasser gelöst und in Luftleere getrocknet. Die Untersuchung der- selben ergab:

	I	II	III	IV	V
Maltose . . .	16,5	9,1	13,6	22,3	28,0
Dextrin . . .	83,5	90,9	86,4	77,7	72,0

Das letzte alkoholische Filtrat, $[\alpha]_{3,86} = 167,5^\circ$ und $k_{3,86} = 37,4$ entsprechend einer Zusammensetzung von 58,0 Maltose, 37,2 Dextrin

1) Gazz. chim. 15 S. 376.

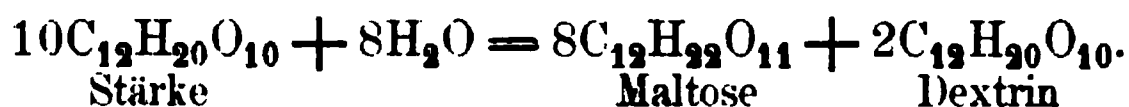
2) Chemic. News 51 S. 308; Chem. Soc. 1885 S. 527; Liebig's Annal. 231 S. 7.

3) Schweigger's Journ. 1812 Bd. 5 S. 80.

4) Annal. de chim. et de phys. 1883 Bd. 52 S. 72.

5) Bez. der Bezeichnungen ist zu bemerken, dass nach Brown (Liebig's Annal. 1879 Bd. 199 S. 175) die gesammte feste Masse auf 100 Kubikcentim. dadurch annähernd festgestellt wird, dass man das specifische Gewicht wenig- 1000 (Wasser = 1000) mit 3,86 theilt. Um $[\alpha]_{3,86}$ in das absolute specifische Drehungsvermögen zu verwandeln, wird die Winkelgrösse in dem Verhältnisse von 3,86 zum absoluten Theiler vergrössert oder verringert. k ist das Reductions- vermögen für Kupferoxyd, das der Glykose = 100 gesetzt.

4,8 inactive Malzextractstoffe, verlangte $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 167,5^\circ$ und $k_{\text{D}}^{20} = 35,4$. Weitere Versuche bestätigten, dass die einzelnen Fällungen nur aus Maltose und einem nicht reducirenden Dextrin bestehen. — Bei Einwirkung des Malzextractes zwischen 40 und 60° wird schnell ein Gleichgewichtspunkt erreicht, über welchen hinaus ein weiteres Fortschreiten sehr langsam erfolgt. Dieser Gleichgewichtspunkt ist erreicht, sobald die Mischung der Produkte folgende Eigenschaften aufweist: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 162,6^\circ$ und $k_{\text{D}}^{20} = 49,3$, was einer Zusammensetzung von 80,9 Maltose und 19,1 Dextrin entspricht und einer Zerlegung nach der Gleichung:



Alle Stärkeverwandlungen, welche ein höheres Drehungsvermögen als $162,6^{\circ}$ und ein geringeres Reduktionsvermögen als $49,3$ ergeben, können schnell auf diesen Punkt gebracht werden, indem man sie mit wenig frischem Malzextract bei 50° behandelt. Da die Maltose bei einer solchen Behandlung nicht angegriffen wird, so kann die Ursache einer Veränderung nur in dem Abbau (sogen. Degradation) des Dextrins gesucht werden und es wäre von grosser Wichtigkeit, zu bestimmen, ob sich das isolirte Dextrin in gleicher Weise verhält und eine ebenso weit gehende Veränderung erfährt. Es wäre dann möglich, sich über die Stelle, welche irgend ein Dextrin in der polymeren Reihe einnimmt, Rechenschaft zu geben, indem man nämlich die Grösse des Abbaues bestimmt, welche es mit Malzextract bei 50 bis 60° erleidet. — Bezügliche Versuche ergaben, dass durch fractionirte Fällung mit Alkohol und mässiges Erhitzen mit Wasser sowie Abdampfen das Molekül der höheren Dextrine keine wesentliche Spaltung erleidet, während eine solche schon durch eine Spur von Malzextract so überaus leicht hervorgerufen wird. — Um zu untersuchen, ob unter gleichen Bedingungen die höchste hydrolytische Durchschnittswirkung des Malzextractes auf die in Alkohol löslichen und unlöslichen Antheile einer Stärkeverwandlung getrennt, dem auf die nicht gesonderte gleich ist, wurde von den Produkten einer Stärkeverwandlung bei 66° eine Lösung, welche etwa $5,5$ Grm. auf 100 Kubikcentim. enthielt, mit 10 Kubikcentim. Malzauszug bei 55° behandelt:

						$[\alpha]_{D,20}^{25}$	$k_{25,20}$
Ursprüngliche Lösung	188,1	20,2
Nach 1 Minute	169,3	—
„ 2 1/2 Minuten	164,6	—
„ 10 „	164,0	—
„ 20 „	163,4	—
„ 30 „	159,3	43,2
„ 60 „	159,3	—

Die höchste Verwandlung, entsprechend Nr. 8 der unten folgenden Proben, wurde also in 30 Minuten erreicht. — Die ursprünglichen Verwandlungsprodukte wurden nunmehr durch 8malige Behandlung mit

Alkohol getrennt und der lösliche und unlösliche Antheil, jeder für sich wie oben mit Malzextract bei 55° behandelt:

	Löslich in Alkohol		Unlöslich	
	$[\alpha]_{58,86}$	$k_{58,86}$	$[\alpha]_{58,86}$	$k_{58,86}$
Vor Einwirkung des Malzextractes	178,8°	31,5	206,5°	8,5
Nach 1 Minute	156,1	—	192,1	—
„ 5 Minuten	151,4	—	190,5	—
„ 10 „	148,0	—	189,4	—
„ 30 „	146,8	57,4	186,7	26,4
„ 60 „	146,8	—	186,7	—

Da die ursprünglichen Produkte zu 53,1 Proc. aus Alkohol löslichen und zu 46,8 aus unlöslichen Stoffen bestanden, so ergeben sich für die Endwirkung des Malzextractes:

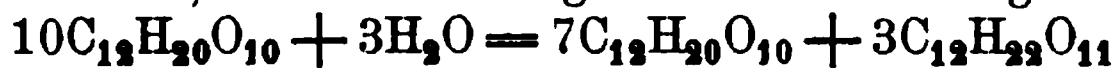
	$[\alpha]_{58,86}$	$k_{58,86}$
Ursprüngliche Stärkeprodukte	159,3	43,2
Getrennt	160,6	42,8

Da die Einwirkung von Malzextract bei 50 bis 60° auf die gemischten Produkte der Verwandlung die Dextrine immer bis zu einem gegebenen Punkte herunterzubringen vermag und die Gesamtwirkung nicht durch vorausgegangene Trennung der Stärkeprodukte mit Alkohol beeinflusst wird, so kann man die Dextrine, indem man sie in Theile zerlegt, auf ihre Gleichartigkeit prüfen und die Stelle bestimmen, welche sie in der polymeren Reihe einnehmen. Dies muss sogar möglich sein, wenn sie nur zum Theil durch Alkohol, Gährung oder andere Mittel von dem zurückbleibenden Antheile der Stärkeprodukte, welche gleichzeitig mit ihnen abgespalten wurden, getrennt werden. — In der folgenden Uebersicht ist die theoretische Menge von Maltose verzeichnet, welche je 100 Th. der den einzelnen Verwandlungszuständen entsprechenden Dextrine ergeben, wenn sie bis zum Dextrin Nr. 8 abgebaut werden:

Nr. der Verwandlung	Constante der gemischten Produkte		Maltose aus je 100 Th. der ein- zelnen Dextrine
	$[\alpha]_{58,86}$	$k_{58,86}$	
Lösliche Stärke	216°	—	84,44
Nr. 1	209	6,4	82,09
2	202,2	12,7	79,20
3	195,4	18,9	75,39
4	188,7	25,2	70,37
5	182,1	31,3	63,33
6	175,6	37,3	52,77
7	169,0	43,3	35,18
8	162,6	49,3	00,00

Diese Zusammenstellung gestattet, für jedes Dextrin seinen Ort in der Reihe und den Reactionszustand, welchem es seine Entstehung verdankt, festzustellen, wenn man bestimmt, wie viel Maltose es bei der sogen. Hydrolyse durch Malzextract bei 50 bis 60° gibt. Hat man es mit einer Mischung von Dextrinen zu thun, so kann in dieser Weise natürlich nur die mittlere Stellung bestimmt werden. Aus Umwandlungsprodukten, welche der Nr. 8 der Reihe entsprechen, kann man nur

ein Dextrin abscheiden; dasselbe wird durch Malzextract bei 50 bis 60° nicht mehr weiter „hydrolysirt“, wohl aber, wenn auch sehr langsam, zu Maltose „hydrotisirt“. Die aus den übrigen Verwandlungen durch Alkohol abgeschiedenen Dextrine sind ungleich, da sie bei der Hydrolyse verschiedene Mengen von Maltose geben, selbst wenn die Umwandlung der Stärke mit einer besonderen Gleichung übereinstimmt. — Bei der Behandlung von 5 Grm. Stärke mit 5 Kubikcentim. vorher auf 66° erwärmtem Malzauszug ergab sich z. B. ein Gemisch aus 36 Proc. Maltose und 64 Proc. Dextrin, entsprechend der Verwandlung Nr. 3. Man sollte hiernach annehmen, dass die Stärke gemäss der Gleichung:



zerfallen sei. Ohne Zweifel drückt diese Gleichung den mittleren Verlauf der Verwandlung aus, aber es ist leicht möglich, dass die Stärke sich zum Theile nach höheren, zum Theile nach niederen Gleichungen zerlegt hat. Um dies zu prüfen, wurde die verwandelte Stärke zu Syrup verdunstet, mit wenig Alkohol theilweise von den Malzextractbestandtheilen befreit und dann mit Alkohol gefällt. Der Rückstand (1) enthielt 24,5 Proc. Maltose und 75,5 Proc. Dextrin. Mit Malzextract bei 60° behandelt, gab das Dextrin 64,6 Proc. Maltose, entsprechend dem Dextrin Nr. 5 obiger Reihe. Der obige Rückstand wurde dann wiederholt mit heissem Alkohol behandelt, welcher einen Rückstand (2), entsprechend 30,9 Proc. Maltose und 69,1 Proc. Dextrin hinterliess. Dieser Dextrinrückstand gab bei der Hydrolyse mit Malzextract bei 60° einen Maltosezuwachs von 60 Proc. des darin enthaltenen Dextrins. Das Dextrin entsprach demnach einer zwischen Nr. 5 und 6 gelegenen theoretischen Verwandlung. Der Rückstand (3), welcher aus Rückstand (1) durch weitere wiederholte Behandlung mit Alkohol erhalten wurde, entsprach 11,3 Proc. Maltose, 85,1 Proc. Dextrin und 3,6 Proc. inactive Malzextractbestandtheile. Beim Abbau mit Malzextract bei 60° gab das vorhandene Dextrin nur 35 Proc. Maltose, so dass seine Stellung in der Reihe beinahe Nr. 7 entsprach. — Diese Versuche zeigen, dass das in den ursprünglichen Verwandlungsprodukten enthaltene Dextrin, obgleich anscheinend das von Nr. 3, doch kein einheitlicher Stoff sein konnte; denn während die Hydrolyse des Ganzen 74 Proc. Maltose ergab, konnte man daraus Dextrine abscheiden, welche, jedes für sich, 64,6, 60,0 bezieh. 35 Proc. lieferten. Das hieran zur Ergänzung der ursprünglichen gemischten Dextrine Fehlende war in das alkoholische Filtrat übergegangen. — Bei einem Versuche wurde Stärke mit Diastase behandelt, bis Jod die stärkste Färbung für Erythro-dextrin¹⁾ zeigte. Die Untersuchung ergab: $[\alpha]_{D,86} = 202,2^\circ$ und $k_{D,86} = 12,4$, entsprechend 20,3 Maltose und 79,7 Dextrin. Bei der Behandlung dieses Produktes mit Malzextract bei 60° wurde die äusserste Grenze der Hydrolyse in wenigen Minuten erreicht, wobei die Untersuchung ergab: $[\alpha]_{D,86} = 163,5^\circ$ und $k_{D,86} = 49,9$ bezieh. 81,8 Maltose

1) J. 1876. 717; 1877. 638; 1879. 684; 1880. 538; 1883. 677.

und 18,2 Dextrin, verlangend $[\alpha]_{D,20} = 162,0^{\circ}$ und $k_{D,20} = 49,9$. Die Zusammensetzung, welche beinahe theoretisch der Verwandlung Nr. 8 entspricht, zeigt, dass das Dextrin bei dem Abbau 75 Proc. Maltose gegeben hat. — Hierauf wurde eine bekannte Menge der Flüssigkeit in einem dünnen Syrup verdampft und mit Alkohol von nach und nach zunehmender Stärke fractionirt, in derselben Weise, wie in dem letzten Versuche. Die folgenden Zahlen geben die Stärke des Alkohols, worin die einzelnen Fractionen gefällt wurden, sowie das Gewicht einer jeden Fraction, ausgedrückt in Procent der Gesamtmenge:

Fraction	Stärke des Alkohols	Feste Bestandtheile Proc.-Gesammbetrag
I	46 Proc.	43,88
II	59,3	23,09
III	75,0	10,64
Mutterlauge		22,39

Die Untersuchung der einzelnen Fractionen ergab:

	I	II	III	Mutterlauge
Maltose	8,0	10,5	22,9	40,0
Dextrin	92,0	89,5	77,1	60,0

Aus der Thatsache, dass die Produkte aller Verwandlungen über Nr. 8 sich bei der Fractionirung als Gemische erweisen, folgt mit ziemlicher Sicherheit, dass bei einer Umwandlung der Stärke oder der Stärkeprodukte nicht alles gleichzeitig in demselben Grade angegriffen wird, sondern dass einige Theile schneller, andere langsamer hydrolytisch werden. Die Ergebnisse sprechen nicht dagegen, dass der hydrolytische Zerfall durch bestimmte Gleichungen ausgedrückt werden kann, inwieweit der Vorgang, welcher in der Flüssigkeit zu irgend einem Zeitpunkt statthat, könnte genau durch eine Reihe von gleichzeitig zur Geltung kommenden Gleichungen ausgedrückt werden. Die Zahl der möglichen Gleichungen, welche die Zerlegung der Stärke zum Ausdruck bringen muss naturgemäss von der Zahl der im Stärkemolekül vorhandenen Gruppen $C_{12}H_{20}O_{10}$ abhängig sein, wobei immer zu berücksichtigen ist, dass die äusserste, gut begrenzte Gleichung Nr. 8 der Hydratisirung von $\frac{4}{5}$ dieser Gruppen entspricht, gleichgiltig, wie viele derselben vorhanden sind. — Ein Dextrin, welches aus einem Stärkeverwandlungsprodukt in Malzextract durch Fällen mit 60procentigem Alkohol gewonnen wurde, wurde durch mehrmalige Behandlung mit Alkohol von derselben Stärke theilweise gereinigt und enthielt 2,59 Proc. Maltose, 96,02 Dextrin und 1,39 Proc. Malzextract. Die Lösung dieses Dextrins wurde mit einem geringen Ueberschusse einer Lösung von gleichen Gewichtstheilen Cyankaliumquecksilber und Natronhydrat bis zur Beendigung der Reaction erwärmt, abgekühlt und das reducirte Quecksilber abfiltrirt; das Filtrat wurde ganz schwach mit Salzsäure angesäuert und zur Fällung des wenig überschüssigen Quecksilbersalzes Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nachdem das Schwefelquecksilber abfiltrirt war, wurde in geringem Ueberschusse Ammoniak zugegeben, das Ganze zu einem Syrup verdampft.

in heissem Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit 60procentigem Alkohol niedergeschlagen. Das so erhaltene Dextrin gab: $[\alpha]_{\text{D},86} = 209,4^{\circ}$ und $k_{\text{D},86} = 0,0$, entsprechend 96,9 Dextrin und 3,1 Inactives; letzteres bestand in diesem Falle beinahe vollständig aus Chlornatrium. Bei dem Abbaue mit Malzextract bei 60° gab das gereinigte Dextrin, um den Betrag des vorhandenen Salzes berichtigt, 51,5 Proc. Maltose gegen 49,5 Proc., welche das ursprüngliche Dextrin gegeben hatte. Das Dextrin wird also durch den Cyanquecksilberprocess nicht verändert. Der geringe Unterschied fällt noch innerhalb der Versuchsfehlergrenzen; überdies müsste dieselbe, wenn das Dextrin wirklich eine Veränderung erlitten hätte, in der entgegengesetzten Richtung liegen. Die optische Untersuchung des reinen nicht reducirenden Dextrins ergab $[\alpha]_{\text{D},86} = 216,0^{\circ}$, während die Maltose $150,0^{\circ}$ zeigt.

Aus höher als Nr. 8 gelegenen Umwandlungsprodukten ist es ausserordentlich schwierig, die Maltose in einer Menge krystallisirt zu erhalten, welche auch nur entfernt mit dem Kupferoxydreductionsvermögen der Produkte im Verhältnisse stände, und diese Schwierigkeit wächst, je weniger weit die Verwandlung in der Reihe fortgeschritten ist. In dem Maasse, wie die Schwierigkeit der Maltose zu krystallisiren wächst, nimmt erfahrungsgemäss auch die Schwierigkeit sie zu vergähren zu. Wenn die Verwandlung vollständig bis zur Grenze Nr. 8 herunter vorgeschritten ist, kann die ganze Maltose bis auf 1 Proc., ja sogar noch weiter, zum Vergähren gebracht werden, aber aus den höheren Umwandlungen können Lösungen erhalten werden, welche, nach ihrem Reductionsvermögen zu urtheilen, 30 bis 40 Proc. der festen Bestandtheile Maltose enthalten sollten und die doch mit gewöhnlicher Hefe gänzlich unvergährbar sind. Die Maltose kann somit in zwei Formen vorkommen, die eine krystallinisch und leicht vergährbar, die andere mit gleichem optischen und reducirenden Eigenschaften, welche aber mit Dextrin eine in Alkohol lösliche Verbindung bildet, die von Hefe nicht angegriffen wird, durch Einwirkung von Maltose aber in freie krystallisirbare und vergährbare Maltose verwandelt werden kann. — Das Produkt einer Verwandlung mit $[\alpha]_{\text{D},86} = 192,0^{\circ}$ und $k_{\text{D},86} = 24,9$ wurde zunächst mit starkem (90procentigem) Alkohol gefällt. Der Rückstand zeigte $[\alpha]_{\text{D},86} = 190,9^{\circ}$ und $k_{\text{D},86} = 17,8$ und enthielt neben Maltose und Dextrin noch 3,2 Proc. Malzextractbestandtheile. Er wurde nochmals mit heissem Alkohol von 70 bis 80 Proc. ausgezogen und der in Lösung gegangene Antheil zum Versuch genommen. Derselbe gab $[\alpha]_{\text{D},86} = 185,3^{\circ}$ und $k_{\text{D},86} = 24,3$, entsprechend 39,8 Maltose, 58,1 Dextrin und 2,1 inactive Theile. Bei dem Abbaue mit Malzextract bei 60° gab das vorhandene Dextrin 70 Proc. Maltose. — Es wurde nun eine wässrige Lösung hergestellt, mit 12,663 Grm. fester Bestandtheile in 100 Kubikcentim. und bei 28° der Vergärung mit gewaschener und zwischen Fliesspapier theilweise getrockneter Hefe (1,2 Grm. Hefe für je 100 Kubikcentim.) ausgesetzt. Der angewendete Gährstoff bestand aus dem gewöhnlichen *Saccharomyces cerevi-*

siae (Obergährung nach Burton). Nach der procentischen Zusammensetzung der angewendeten Substanz musste die Lösung 5,039 Grm Maltose auf 100 Kubikcentim. enthalten. Es stellte sich sofort eine leichte Gährung ein, welche aber nach 3 bis 4 Tagen wieder ganz verschwunden war. Am 9. Tage enthielt die Flüssigkeit scheinbar noch 3,687 Grm Maltose auf 100 Kubikcentim., während 1,352 Grm. durch Vergährung verschwunden waren. — Zum Nachweise, dass zur Weitergährung lediglich ein gährungsfähiges Kohlehydrat fehlte, wurde der gegohrene Flüssigkeit, welche noch ihre Hefe enthielt, eine kleine Menge Maltose im Verhältnisse 0,69 Grm. auf 100 Kubikcentim. hinzugegeben. Nun begann sofort eine lebhafte Gährung, welche aber ebenso schnell wieder abnahm und dann ganz aufhörte, worauf die optische Drehung der Lösung anzeigte, dass die beigemischte Maltose ganz verschwunden war, dass aber sonst nichts angegriffen worden war. Nach einigen Tagen wurde eine zweite Menge Maltose im Verhältnisse von 1,22 Grm. auf 100 Kubikcentim. dazugegeben. Die Gährung begann wieder, war aber in 4 Tagen vollständig beendet. Es wurde nun wieder eine vollständige Analyse der Flüssigkeit gemacht und die seit der ersten Zugabe auf 100 Kubikcentim. verschwundene Menge Maltose nach der Zunahme an Alkohol berechnet zu 2,02 Grm. bestimmt, während thatsächlich $0,69 + 1,22 = 1,91$ Grm. zugegeben wurde. Nach ihren optischen und reducirenden Eigenschaften berechnet, gab die Trockensubstanz nach der Gährung 31,6 Proc. Maltose im Gegensatze zu 32 Proc. vor der Gährung. ein Beweis dafür, dass die 3,687 Grm. das Kupferoxyd reducirender Substanz, welche zu den Produkten der Stärke gehörte, unberührt geblieben waren ungeachtet der durch die beigemischte Maltose erzeugten schnellen Gährung. Am Schlusse dieser Versuchsreihe gaben die Produkte nach der Gährung $[\alpha]_{D,20} = 189,2$ und $k_{D,20} = 19,3$ im Gegensatze zu $[\alpha]_{D,20} = 189,9$ und $k_{D,20} = 19,7$ vor der Zugabe der Maltose. Es wurde somit gefunden, dass bei vollständigem Abbau des Dextrins nach der Gährung 100 Th. derselben 70 Th. Maltose, somit genau die beim Beginne des Versuches aus dem Dextrin erhaltene Menge gaben, dass also die Dextrine bei der Gährung nicht abgenommen haben. Die nach der Gährung zurückbleibende Flüssigkeit wurde filtrirt, eingedampft und wieder mit Alkohol versetzt; aber diesmal konnte mit dem Auflösungsmittel nur eine geringe oder keine weitere Trennung mehr bewirkt werden, da sowohl der Niederschlag wie das Filtrat nahezu dieselbe optische Drehung und dasselbe Reducionsvermögen besaßen, nämlich $[\alpha]_{D,20} = 192,2$ und $k_{D,20} = 19,3$. Versuche mit Gemischen von Maltose und Dextrin bestätigten, dass letzteres durch reine Hefe nicht angegriffen wird, nach Zusatz von etwas Malzextract aber vergährt, sowie dass die kupferreducirende Substanz, welche nach der Gährung der Stärkesubstanz zurückbleibt, verschieden von Maltose ist. Diese dritte Verbindung ist offenbar das von Herzfeld beobachtete Maltodextrin¹⁾.

1) J. 1879. 684; vgl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 340.

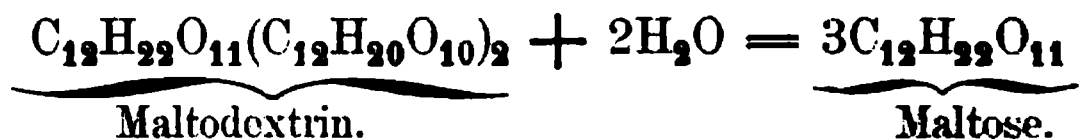
Zur Reindarstellung von Maltodextrin wird mit einer möglichst geringen Menge von Malz frisch hergestellter Diastase eine Stärkeverwandlung bei 60 bis 65° ausgeführt und diese, sobald die optische Thätigkeit der Produkte bis auf $[\alpha]_{\text{D},86} = 198^\circ$ gesunken ist, unterbrochen. Die Lösung wird nach dem Kochen bis zu einem ungefähren specifischen Gewicht von 1,060 eingedampft und mit einer geringen Menge gewaschener Hefe, *Saccharomyces cerevisiae* der „Obergährung“, bei 28 bis 30° in Gährung versetzt. Die freie Maltose, welche in einem solchen Fall 7 bis 8 Proc. der Gesamtstärkeprodukte beträgt, kann auf diese Weise in wenigen Tagen zerstört werden. Nachdem die Gährung beendet ist, wird die klare Flüssigkeit von der Hefe abgegossen, filtrirt und zu einem Syrup verdampft, welcher 1 oder 2 Tage mit kochendem Alkohol von 90 Proc. unter häufigem Umschütteln digerirt wird, um die flüchtigen Gährungsprodukte zu entfernen. Der Alkohol wird auf 85° gebracht, heiss vom Rückstande abgegossen; er hinterlässt bei der Destillation Maltodextrin, welches $[\alpha]_{\text{D},86} = 193,6^\circ$ und $k_{\text{D},86} = 20,7$ zeigt. Wenn es aus einer Mischung von Maltose und Dextrin bestände, würde seine genaue Zusammensetzung sein: 33,9 Maltose und 66,1 Dextrin, verlangend $[\alpha]_{\text{D},86} = 193,6^\circ$ und $k_{\text{D},86} = 20,7$. — Dass das Maltodextrin nicht Maltose als solche enthält, ist durch die Thatsache erwiesen, dass es durch den gewöhnlichen *Saccharomyces cerevisiae* der Obergährung durchaus unvergährbar ist und dass es sich nicht durch Behandlung mit Alkohol in seine scheinbaren Bestandtheile zerlegen lässt. Ueberdies wird durch Behandlung mit Malzextrakt bei 50 bis 60° sein scheinbarer Dextrinbestandtheil vollständig in Maltose übergeführt. Dies ist ein weiterer Beweis, dass nicht eine Mischung von Maltose mit Dextrin vorliegt, da alle wahren Dextrine, welche bis jetzt aus den Stärkeprodukten isolirt worden sind, bei dem vollständigen Abbau mit Malzextract bei 50 bis 60° als Endprodukt das niedrigste Dextrin Nr. 8 hinterlassen und zwar in einer Menge, welche von der Stellung jener in der Reihe abhängig ist. Die Dextringruppe des Maltodextrins dagegen wird schnell und vollkommen durch die entsprechende Behandlung in Maltose übergeführt. — Angenommen, dass das Maltodextrin aus einer Art Verbindung von Maltose und Dextrin besteht, dann kann ihr nach der obigen Analyse als einfachste Formel der Ausdruck: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10})_2$ zugewiesen werden; dies ist eine Maltosegruppe, vereinigt mit zwei Amylin- oder Dextringruppen, wobei jede der Gruppen ihr optisches und reducirendes Vermögen beibehalten hat; entsprechend $[\alpha]_{\text{D},86} = 193,1$ und $k_{\text{D},86} = 21,1$, Zahlen, welche den thatsächlich beobachteten sehr nahe kommen.

Die Stärke enthält 5mal die Gruppe $(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10})_3$, entspricht somit der Formel $[(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10})_3]_5$. Die Wirkung des Malzauszuges bei der Hydrolyse dieses Stärkemoleküls besteht in einer allmählichen Hydratisirung und Abtrennung von $(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10})_3$, wobei ein Dextrinrückstand von mehr und mehr abnehmenden Molekulargruppen verbleibt, bis die

letzte Gruppe $(C_{12}H_{20}O_{10})_3$ erreicht ist, welche das oft erwähnte Dextrin Nr. 8 darstellt und das keiner weiteren Veränderung als nur eines verhältnissmässig langsamen Hydratisirungsprocesses fähig ist. Die Trennung einer jeden $(C_{12}H_{20}O_{10})_3$ -Gruppe vollzieht sich indessen schon ehe sie vollständig hydratisirt ist, indem die dreitheilige Gruppe in Folge von Maltodextrin¹⁾ abgespalten wird, in welchem nur eine ihrer Amylintheilgruppen Wasser gebunden hat:



Malzextract, welches nicht über 65° erhitzt wurde, bewirkt schon die vollständige Ueberführung des Maltodextrins in Maltose durch Hydratisirung der verbliebenen Amylintheilgruppen, nämlich:



Die Produkte einer Stärkeumwandlung mit Malzextract, welche $[\alpha]_{D,86} = 190,1^\circ$ zeigten, wurden eingedampft und 2mal mit starkem Alkohol behandelt, worauf der Rückstand $[\alpha]_{D,86} = 191,2^\circ$ zeigte. Es wurde eine Lösung dieser Stärkeprodukte von 1,0995 spec. Gew., welche Maltose, Maltodextrin und mehrere Achroodextrine enthielt, bei 30° Gährung ausgesetzt. Diese war anfangs sehr lebhaft, hörte nach 3 Tagen auf, als die freie Maltose ganz verschwunden war, wieder auf. Die scheinbare Zusammensetzung der Lösung war: $[\alpha]_{D,86} = 194,2^\circ$ und $k_{D,86} = 1,0$, entsprechend 29,0 Maltose, 69,7 Dextrin und 1,3 inactiver Theile. Durch Abbau mit Malzextract bei 60° gaben 100 Th. Dextrin, 66,8 Th. Maltose. Der Alkohol wurde abgedampft, der Syrup in Wasser gelöst und auf 1,093 spec. Gew. gebracht, entsprechend 24,093 Grm. feste Substanz in 100 Kubikcentim. Nach obiger Analyse bestanden diese aus 6,986 Maltose, 16,792 Dextrin und 0,315 inactiver Theile. Diese Lösung, deren feste Bestandtheile schon vorher einmal gegohrt hatten, wurde wieder etwas Hefe gegeben und das Ganze einer Temperatur von 30° ausgesetzt. Die Lösung wurde genau überwacht und jeden Tag eine Probe des Bodensatzes unter dem Mikroskop gemacht. Die ursprünglichen Hefezellen, bestehend aus dem *Saccharomyces cerevisiae* der Obergährung, welche keine freie Maltose in der Lösung vorfanden (obgleich man nach dem Reduktionsvermögen auf nahezu 7 Grm. in 100 Kubikcentim. hätte schliessen sollen), schrumpften ein und starben allem Anschein nach ab. Nach Verlauf von 6 oder 7 Tagen, nachdem vorher keine Spur einer Gährung beobachtet worden war, begannen einige Zellen von *Saccharomyces ellipticus* und *Saccharomyces Pastorianus* (vgl. J. 1883. 842; 1884. 920) sich zu zeigen. Zugleich mit dieser Veränderung begann eine Gährung, zuerst ausserordentlich langsam, aber nach und nach, in dem Maass, wie die neu

1) Maltodextrin ist vielleicht als Maltan, entsprechend dem Dextran und Lävulan aufzufassen.

Formen¹⁾ des *Saccharomyces* an Menge zunehmen, stärker werdend. Nach 40 Tagen war die Gährung nur noch schwach; der Versuch ergab, dass 14,4 Grm. Maltose in 100 Kubikcentim. vergohren waren. Da diese nur 6,986 Maltose enthielten, so mussten 7,414 Grm. auf Kosten des Dextrins entstanden sein. Dementsprechend ergab das zurückgebliebene Dextrin mit Malzextract nur 25,7 Th. Maltose gegen 66,8 Proc. vor der Gährung. Hier haben also Nebenformen von *Saccharomyces* eine Aenderung bewirkt, welche *Saccharomyces cerevisiae* nicht vermochte. Es ist anzunehmen, dass letzteres nicht immer der Fall ist, wenn auch die secundären Formen, welche die „Unterhefe“ bilden, dieses Vermögen in hohem Grade besitzen und es auch unter Nahrungsbedingungen u. s. w. auszuüben vermögen, welche dem *Saccharomyces cerevisiae* nicht günstig sind und unter welchen die letzteren nicht immer im Stande sind, irgend eine hydrolytische Wirkung auszuüben.

Die Hydrolyse der Dextrine unter der Einwirkung gewisser Fermente der alkoholischen Gährung erfolgt am leichtesten durch die lebenden Zellen der Hefe, indem dieselbe kleine Mengen von Albuminoiden, welche immer zugegen sind, verändern und so ein zuckerbildendes oder diastatisches Ferment erzeugen. Es wurde schon früher bemerkt, dass die Albuminoide von ungemälzter Gerste zurückbildend wirken, wenn man sie wenige Stunden der Einwirkung der Hefe bei 30° aussetzt. Der Abbau der Dextrine und die Hydratation von Maltodextrin unter der Einwirkung von Hefe und Malzextract erklären viele Erscheinungen, welche bei der Gährung in Brauereien und Brennerien beobachtet werden. Der treibende Einfluss von Malzmehl, welches man manchmal zugibt, um die Gährung zu beschleunigen oder (wie bei der Nachgährung des Bieres) eine Thätigkeit zu erneuern, die ganz oder theilweise aufgehört hat, ist der hydrolytischen Kraft, welche solche Stoffe besitzen, zuzuschreiben. Es erfolgt eine Abspaltung der zusammengesetzten Dextrine und Hydratation des Maltodextrins. Auf diese Weise wird der Hefe ein Vorrath von Maltose in einem zerlegbaren Zustande geliefert. Die Wirkung aller dieser Mittel ist folglich eine indirekte und hat wenig oder nichts mit der unbedeutenden Hefenahrung, welche mit denselben eingeführt wird, zu thun, wie oft irrthümlich geglaubt wurde.

1) Diese Nebenformen von *Saccharomyces*, welche zum grossen Theil die „Secundär-“ oder „Nachgährung“ des englischen obergährigen Bieres bewirken, stehen genetisch nicht mit dem *Saccharomyces cerevisiae* der Hauptgährung in Verbindung, welcher den grösseren Theil der Bierhefe ausmacht, sondern leiten sich von den mehr oder weniger zahlreichen Zellen von *Saccharomyces Pastorianus* u. s. w., welche in derselben enthalten sind, ab. Die Gegenwart dieser secundären alkoholischen Fermente, welche alle zu den Hefen der Untergährung gehören, wird so lange nicht bemerkt, bis die Wachsthumbedingungen für sie günstiger werden, als für die vorherrschende Form.

Zucker.

1. Stärkezucker.

Bei der Titrirung von Maltose will M. A. Hannover¹⁾ zur Erkennung der Endreaction die Lösung filtriren und mit etwas Traubenzucker erwärmen, ein Verfahren, welches bereits Reischauer²⁾ angegeben hat.

K. Kruis³⁾ führt das Reischauer'sche Verfahren der Zuckerbestimmung in folgender Weise aus: In sechs neben einander gestellten Proberöhren von etwa 2 Centim. innerer Weite, welche durch mit einem Diamanten eingeritzte Zahlen bezeichnet sind, wird der Reihe nach eine, je nach dem muthmaasslichen Zuckergehalte um 1 Kubikcentim. oder 0,5 Kubikcentim. oder mehr oder weniger verschiedene Menge frisch bereiteter Fehling'scher Lösung abgemessen und hierauf in jedes Rohr noch 5 Kubikcentim. der fraglichen Zuckerlösung zugethan. Das Abmessen geschieht derart, dass man die Spitze der senkrecht gestellten Pipette an die innere Wand der etwas geneigten Röhre anlehnt und nun durch ein sehr schwaches Lüften des die Pipette abschliessenden Zeigefingers den Inhalt der Pipette derart langsam und gleichmässig abfliessen lässt, dass eine Entleerung der vollen Pipette etwa 25 bis 30 Sekunden in Anspruch nimmt. Die Gefässe mit der Fehling'schen Lösung und der Zuckerlösung müssen die gleiche und zwar die Zimmertemperatur besitzen, damit während des Abmessens eine Temperaturveränderung nicht möglich erscheine. Hat man sowohl die Fehling'sche Lösung als auch die Zuckerlösung abgemessen, so wird zunächst durch Schütteln gemischt und sodann durch vorsichtiges Neigen dafür Sorge getragen, dass auch die an der Stelle, wo die Spitzen der Pipette angelehnt gewesen waren, hängen gebliebenen Tröpfchen zu dem übrigen Inhalte gelangen. Nun werden die Röhrchen rasch nach einander in ein kochendes Wasserbad eingesenkt und darin die für die betreffende Zuckerart bestimmte Zeit gelassen. Das Wasserbad darf nicht zu heiss sein, damit die an den Rand desselben angelehnten Probegläser nicht allzu schräg geneigt in demselben zu liegen kommen; auch darf man weder zu viel noch zu wenig Wasser verwenden, am besten so viel, dass der Wasserspiegel etwa 1 bis 2 Centim. denjenigen der Flüssigkeit in der Röhre überragt. Das Erwärmen des Wasserbades muss kräftig fortgesetzt werden, damit das Wasser nach 1 bis 2 Minuten wieder ins Kochen gerathe; sodann lässt man jedoch das Wasser nur mässig kochen, was vorzüglich die letzten 4 bis 5 Minuten zu beachten ist, da sich in diesem Falle das Kupferoxydul viel besser ablagert. Nach der bestimmten Zeit (bei der Dextrosebestimmung nach 20 Minuten) werden die Proberröhren rasch nach einander aus dem Wasserbade vorsichtig gehoben, das

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 208.

2) Bayer. Bierbrauer 1876 Nr. 21.

3) Oesterr.-Ungar. Brennereizeit. 1885.

anhaftende Wasser schnell beseitigt, wobei ein Schütteln zu vermeiden ist, und die Röhrchen in den Ständer der Reihe nach gestellt; in demselben wird vorher ein glattes Blatt rein weisses Papier gelegt. Fast sämtliches Kupferoxydul erscheint nach diesem Vorgang am Boden oder höchstens noch auf der einen Seite der Proberöhren abgelagert, die Flüssigkeit oberhalb desselben ist nur wenig getrübt und klärt sich nach einigen wenigen Minuten vollkommen. Man kann nun leicht entscheiden, indem man durch dieselbe gegen die weisse Papierfläche bei gutem Tageslicht hindurchsieht, welche der Röhren der Reihe nach die letzte ist, in der die Flüssigkeit keine bläuliche Färbung mehr zeigt. Ist der Concentrationsgrad der zu prüfenden Zuckerlösung gänzlich unbekannt und hat man in Folge dessen das erste Mal die eingemessene Menge der Fehling'schen Lösung in den einzelnen Röhrchen der Reihe nach um ein grösseres Volumen, also z. B. um 1 Kubikcentim. verschieden gewählt, so wird die Bestimmung wiederholt, wobei man die in der letzten entfärbten Röhre gewesene Menge Fehling'scher Lösung, welche in der am schwächsten blau gefärbten Röhre gewesen, in die letzte einfliessen lässt; die Differenz zwischen beiden wird in die dazwischen liegenden 4 Röhren gleichmässig vertheilt. Das dritte Mal wird gerade so verfahren und dann etwa noch eine vierte Bestimmung ausgeführt, bis die Unterschiede zwischen den einzelnen Röhrchen dem gewünschten Genauigkeitsgrad der Bestimmung entsprechen. Bei den meisten Bestimmungen wird ein Unterschied von 0,02 Kubikcentim. vollkommen genügen und da man in den meisten Fällen den beiläufigen Concentrationsgrad der zu prüfenden Zuckerlösung kennt, so wird man zumeist schon mit 2, höchstens 3 Bestimmungen ans Ziel gelangen. — Man hätte z. B. bei der ersten Bestimmung in die verwendeten 6 Röhrchen der Reihe nach folgende Mengen Fehling'scher Lösung abgemessen: 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Kubikcentim. und es wäre nach der Einwirkung im Wasserbade die dritte Röhre (3 Kubikcentim.) noch vollkommen entfärbt, die vierte (4 Kubikcentim.) blau gewesen. In diesem Falle würden zur zweiten Bestimmung folgende Mengen Fehling'scher Lösung in die Röhren abzumessen sein: 3,0, 3,2, 3,4, 3,6, 3,8, 4,0 Kubikcentim. Würde nun nach dem Herausheben aus dem Wasserbade die vierte Röhre entfärbt, die fünfte bläulich sein, so würde eine dritte Bestimmung mit folgenden Mengen auszuführen sein: 3,60, 3,64, 3,68, 3,72, 3,76, 3,80 Kubikcentim. und wäre nun die zweite Röhre entfärbt, die dritte bläulich, so könnte man für die letzte, entscheidende Bestimmung folgende Eintheilung treffen: 3,63, 3,64, 3,65, 3,66, 3,67, 3,68 Kubikcentim. Wäre beispielsweise nun die dritte Röhre entfärbt, so würde man schliesslich in der zugehörigen Tabelle die den 3,65 Kubikcentim. Fehling'scher Lösung entsprechende Zuckermenge direkt ablesen. In den meisten Fällen wird man nur zweimal die Bestimmung auszuführen haben, wobei das erste Mal die Differenz zwischen den einzelnen Röhren 0,1 Kubikcentim., das zweite Mal 0,02 Kubikcentim. betragen wird. Ist ein grosser Ueberschuss der Zuckerlösung verwendet worden, so macht sich derselbe in

der betreffenden Röhre dadurch bemerkbar, dass der Inhalt derselben nach der Reaction stark getrübt und gelbbraun gefärbt erscheint und man wird bei der ersten orientirenden Bestimmung durch diese Erscheinung häufig belehrt, wie die Eintheilung bei der nächstfolgenden Wiederholung zu treffen sei. — Zur Bestimmung der Dextrose vertheilt man die bestimmten Mengen Fehling'scher Lösung in die einzelnen bezeichneten Röhren unter Beobachtung der mitgetheilten Vorsichtsmaassregeln, setzt dann in jede genau 5 Kubikcentim. der Dextroselösung zu, mischt und versenkt ins kochende Wasserbad, in welchem man die Röhren 20 Minuten belässt. Es ist von Vortheil, die Röhren nachdem sie bereits 10 Minuten im kochenden Wasserbade verweilt haben, einzeln nach einander durchzuschütteln und das Wasser dann bei zur Vollendung der Reaction nur mässig sieden zu lassen. In solchem Falle setzt sich das Kupferoxydul am Boden vollkommen ab, und die darüber befindliche Flüssigkeit ist in Bezug auf ihre Färbung leichter zu beurtheilen. Man nehme zur Berechnung immer die vollkommen entfärbte Probe; da die Dextroselösungen, welche man zumeist zu untersuchen hat, gewöhnlich schwach gelblich gefärbt sind, so erscheint die Flüssigkeit bei sehr geringem Ueberschusse an Fehling'scher Lösung schwächer gefärbt, indem der ursprüngliche gelbe Ton derselben mit dem schwach bläulichen eine weniger hervortretende Mischung gibt, welche die Flüssigkeit manchmal fast farblos erscheinen lässt, namentlich wenn das zur Unterlage dienende Papier nicht eine rein weisse Farbe hat. — Die Stärke von 3 Grm. Gerste wurde z. B. wie üblich unter Druck mit angesäuertem Wasser gelöst, dann mit Salzsäure in Dextrose verwandelt, die Flüssigkeit nach vorangegangener fast vollkommener Neutralisation durch Bleiessig gereinigt und auf 600 Kubikcentim. verdünnt. 5 Kubikcentim. des Filtrates reducirten 3,34 Kubikcentim. Fehling'scher Lösung. Dieser verbrauchten Menge Fehling'scher Lösung entspricht der Dextrosewerth 4945,3, d. h. beim Obwalten der bei dieser Bestimmung herrschenden Umstände reduciren 4945,3 Milligramm. Dextrose 1000 Kubikcentim. Fehling'scher Lösung (0,49453 Grm. Dextrose 100 Kubikcentim. Fehling'scher Lösung). Nach der Tabelle (S. 673) enthielten 5 Kubikcentim. der Dextroselösung 0,0165 Grm. Dextrose, folglich in 600 Kubikcentim. 1,98 Grm. Dextrose oder in den verwendeten 3 Grm. Gerste 1,784 Grm. Stärke; daher enthielt die Gerste 59,46 Proc. Stärke.

Die Bestimmung des Zuckergehaltes der Säfte in der Traubenzuckerfabrikation wird nach A. K. Markl¹⁾ passend in der angegebenen Weise zur Betriebscontrole ausgeführt.

Nach E. J. Maumené²⁾ soll die Kupferlösung zur Bestimmung von Glykose aus 41,67 Grm. Kupfersulfat, 20,89 Grm. Kaliumbitartrat, 10,44 Grm. Kaliumhydrat zu 1 Liter verdünnt werden. Die

1) Organ des österr. Vereins für Rübenzucker 1885 S. 636.

2) Compt. rend. 100 S. 803.

Fehling'- sche Lösung	In 5 Kubik- centim. der Lösung sind Dextrose	Fehling'- sche Lösung	In 5 Kubik- centim. der Lösung sind Dextrose	Fehling'- sche Lösung	In 5 Kubik- centim. der Lösung sind Dextrose
	Grm.		Grm.		Grm.
6,00	0,0289	4,30	0,0209	2,60	0,0131
5,95	0,0287	4,25	0,0207	2,55	0,0128
5,90	0,0285	4,20	0,0205	2,50	0,0126
5,85	0,0282	4,15	0,0202	2,45	0,0124
5,80	0,0280	4,10	0,0200	2,40	0,0121
5,75	0,0277	4,05	0,0198	2,35	0,0119
5,70	0,0275	4,00	0,0195	2,30	0,0117
5,65	0,0273	3,95	0,0193	2,25	0,0115
5,60	0,0270	3,90	0,0191	2,20	0,0112
5,55	0,0268	3,85	0,0188	2,15	0,0110
5,50	0,0266	3,80	0,0186	2,10	0,0108
5,45	0,0263	3,75	0,0184	2,05	0,0105
5,40	0,0261	3,70	0,0181	2,00	0,0103
5,35	0,0259	3,65	0,0179	1,95	0,0101
5,30	0,0256	3,60	0,0177	1,90	0,0099
5,25	0,0254	3,55	0,0175	1,85	0,0097
5,20	0,0251	3,50	0,0173	1,80	0,0094
5,15	0,0249	3,45	0,0170	1,75	0,0092
5,10	0,0247	3,40	0,0167	1,70	0,0089
5,05	0,0245	3,35	0,0165	1,65	0,0087
5,00	0,0242	3,30	0,0163	1,60	0,0085
4,95	0,0240	3,25	0,0161	1,55	0,0083
4,90	0,0237	3,20	0,0158	1,50	0,0080
4,85	0,0235	3,15	0,0156	1,45	0,0078
4,80	0,0233	3,10	0,0154	1,40	0,0075
4,75	0,0230	3,05	0,0151	1,35	0,0073
4,70	0,0228	3,00	0,0149	1,30	0,0071
4,65	0,0226	2,95	0,0147	1,25	0,0069
4,60	0,0223	2,90	0,0144	1,20	0,0066
4,55	0,0221	2,85	0,0142	1,15	0,0064
4,50	0,0219	2,80	0,0140	1,10	0,0062
4,45	0,0216	2,75	0,0138	1,05	0,0059
4,40	0,0214	2,70	0,0135	1,00	0,0057
4,35	0,0212	2,65	0,0133		

sprechenden Natriumverbindungen sollen ungenaue Resultate ergeben.

Ch. Girard¹⁾ löst zur Herstellung der Normallösung 34,65 g. trocknes Kupfersulfat in 0,2 Liter Wasser, 137 Grm. Seignettesalz in 0,48 Liter Natronlauge von 1,14 und verdünnt auf 1 Liter bei 15°; 1 Kubikcentim. entsprechen 0,05 Grm. Traubenzucker, wenn die zu untersuchende Flüssigkeit nicht mehr als 0,05 Grm. Zucker enthält.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Maltose soll

1) Annal. de chim. et de phys. 5 S. 143.

nach E. Wein¹⁾ die Probelösung nicht mehr als 0,6 bis 1 Proc. Malt enthalten, da sonst die Reduction der Kupferlösung sich ändert (vgl. Bierbrauerei).

Stärkezuckerfabrikation im deutschen Zollgebiet

Zeitraum	Zahl der Fabriken		Produktion				Ausfuhr nach Kalenderjahren 1878 u. f.	Durchschnittl. Verkaufspreis für 1 Me		
	Gesamtzahl	ausser Betrieb	Stärkezucker in fester Form	Stärkezucker- Syrup	Kouleur	Summe		Stärkezucker in fester Form	Stärkezucker- Syrup	Kouleur
Metercentner						Mark				
Etatsjahr										
1878/79	47	8	117378	161810	9125	288313	135500	31,6	30,4	34
1879/80	44	7	118704	185099	8266	262069	124000	33,8	31,1	35
1880/81	45	7	105916	161720	7693	275329	133218	33,0	32,0	36
1881/82	39	4	167250	169085	15400	351685	160368	27,6	28,1	35
Betriebs- jahr										
1882/83	43	5	92903	191074	12790	296767	206505	30,4	29,1	35
1883/84	42	7	119864	214709	13722	348295	174314	26,6	24,4	35
1884/85	41	8	107740	221209	13500	342449	209974	23,6	22,7	30

*) Einschliesslich des Verbrauchs von Rübenroh Zucker.

2. Rübenzucker.

Rübenbau. Zur Werthschätzung der Rübensaat stellt v. Bretfeld²⁾ folgende Normen auf:

- 1) Wassergehalt nicht über 14 Proc.
- 2) Verunreinigung " " 4 "
- 3) procent. Keimfähigkeit

a. Keime auf 100 Knäule für grossknäulige Saaten mindestens 150 "

für kleinknäulige Saaten mindestens 130 "

b. Nichtkeimende Knäule auf 100 Knäule für grossknäulige Saaten höchstens 20 "

für kleinknäulige Saaten höchstens 30 "

Keime für 1 Gramm = Gebrauchsworth.

für grossknäulige Rübensaat 50 Proc.

für kleinknäulige " 60 "

Derselbe³⁾ zeigt, dass der Keimapparat von Coldewe und Schönjahn (vgl. J. 1884. 762) für Gerste nicht mehr leistet als ein Sandteller (vgl. Malz), für Rübensamen aber unzuverlässig ist.

1) Brauer- u. Hopfenzeit. 1885 S. 136.

2) Landwirthschaftl. Jahrb. 1884 S. 891.

3) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 234.

Um nach C. Braune in Biendorf (D. R. P. Nr. 32 194) Samen für grosse zuckerreiche Rüben zu züchten, wird der Wasserzutritt zu den Treibbeeten, welche drainirt, mit Glasdächern bedeckt, mit Wasserdampf oder Heizgasen erwärmt und Nachts künstlich beleuchtet sein können, verhindert, sobald die in ihnen in einer kohlensäurereichen Atmosphäre gezogenen Rübenpflanzen zwei Drittel ihres Wachstums erreicht haben, damit während des letzten Drittels der Zuckergehalt durch Einwirkung von Wärme und Kohlensäure angereichert werde. Aus diesen im nächsten Jahre in freiem Felde ausgepflanzten Rüben wird Samen und aus diesem werden im dritten Jahre in freiem Felde Rüben und von diesen im vierten Jahre die Verkaufssaat gezogen.

B. Horsky¹⁾ bespricht die ausgezeichnete Rübensamenzucht in Quedlinburg a. Harz.

Wrede²⁾ bespricht die Kosten für den Anbau der Zuckerrüben in der Provinz Hannover. Für 1 Hektar betragen dieselben im Durchschnitte für Arbeiten 240, Düngung 300, Einsaat 24, allgemeine Wirthschaftskosten 64, Pacht 120 und Zinsen vom Betriebskapitale 24, zusammen 774 Mark, oder bei einer Durchschnittsernte von 310 Doppelcentnern (zu 100 Kilogramm.) 2,50 M. für den Doppelcentner, einschliesslich Blätter und Schnitzel. Wie viel von den gefundenen Gewinnungskosten für Blätter und Schnitzel in Abzug zu bringen ist, hängt von der Verwerthung derselben ab. Die der ersteren ist im höchsten Grade abhängig von dem Wetter während der Rodezeit. Ob ein frostfreier Herbst die Fütterung der Blätter bis Ende November gestattet, oder ob ein früh eintretender Frost dieselbe vielleicht schon Mitte oder Ende Oktober unmöglich macht, oder wenigstens auf Ochsen und Hammel beschränkt, ob trockenes oder nasses Wetter vorherrschend ist, macht selbstverständlich einen grossen Unterschied.

Für das südliche Mähren ergeben sich für 1 Hektar bei 250 Doppelcentner Rübenenertrag 232 Gulden Betriebskosten³⁾.

B. Lach⁴⁾ zeigt, dass beschattete Rüben den unbeschatteten erheblich nachstehen.

Auf neun verschiedenen Gütern ausgeführte Anbauversuche ergaben nach M. Maercker⁵⁾ im Mittel den höchsten Zuckergehalt der Rübe (14,9 Proc.) für Gebrüder Dippe's verbesserte weisse, die höchsten Zuckererträge für Klein-Wanzlebener Original und Vilmorin Klein-Wanzlebener Kreuzung. Wie wesentlich es ist, zur Züchtung nur möglichst Zucker reiche Rüben zu verwenden, zeigen folgende Versuchsergebnisse:

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. 437.

2) Hannoversche Land- u. Forstwirthschaftl. Zeit. 1884 S. 1085.

3) Organ des österr. Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 171.

4) Organ des österr. Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 133.

5) Neue Zeitschrift f. Rübenzuckerindustrie 14 S. 85.

	Nachzucht von Zucker reichen Mutterrüben	Nachzucht von Zucker armen Mutterrüben	Unterschied zu Gunsten der Abkunft von Zucker reichen Mutterrüben
Ertrag für den Morgen (2553 qm)	184	192	— 8.0 Ctr.
Zucker in der Rübe	14,3	12,5	+ 1.8 Proc.
Brix Grad	18,5	16,8	+ 1.7 Proc.
Zucker im Saft	15,9	14,0	+ 1.9 Proc.
Quotient	85,9	83,3	+ 2.6 Proc.
Zucker für den Morgen	26,31	24,0	+ 2,31 Ctr.

L. Malkhoff¹⁾ findet, dass die gleichzeitige Zuführung von Feuchtigkeit und Düngstoffen der Entwicklung des Keimes und der jungen Pflanzen sehr förderlich ist.

Nach A. Ladureau²⁾ wirkt die Phosphorsäure auf die Zuckerrübe als basisches, citratlösliches Phosphat ebenso vortheilhaft wie als Superphosphat.

Rübenbauversuche unter Anwendung der Elektrizität wurden von C. Braune³⁾ ausgeführt. Als die Rübenpflanzen ausgegangen waren, wurde an einem Ende der 56 Meter langen Reihe eine Kupfer-, am anderen eine Zinkplatte eingesenkt und diese oberirdisch durch einen Draht verbunden (A). Zwei andere Reihen erhielten an den Enden Kupferplatten, in deren oberirdische Verbindung eine Batterie von 14 Meidinger'schen Elementen eingeschaltet war (B). Der elektrische Strom war vom 3. Juni bis 7. August gleichmässig stark, nahm aber dann ab. Die am 26. Oktober geernteten Rüben ergaben das Gewichtsverhältniss 230 und 235 zu 210 ohne Elektrizität (C). Bei der Polarisation fand man:

	Brix	Zucker	Nichtzucker	Quotient
A	18.0	15.3	2,7	85.6
B	17,9	15,5	2,4	86,6
C	16,7	15,0	1,7	89,7

Daraus ergibt sich, dass die Vertheilung und Aufschliessung der Salze im Erdboden, wie sie durch die Wirkung des elektrischen Stromes bedingt ist, beim Zuckerrübenbau den Gewichtsertrag erheblich, den Zuckergehalt in etwas bereichert, dagegen den Reinheitsquotienten wesentlich herabmindert.

Umfassende Versuche über die Keimfähigkeitsdauer der Runkelrübenknäule wurden von G. Marek⁴⁾ ausgeführt. Hierin nach war die einjährige Saat die beste, dieser folgten fast gleichwerthig die 3- und 4jährige Saat, dieser die frisch geerntete und die 2jährige Saat. Im Allgemeinen hat diese Untersuchung einen wesentlichen Unterschied in der Beschaffenheit zwischen den 5 letzten Ernten nicht ergeben. Es hat sich sogar herausgestellt, dass der 3- und 4jährige Samen voll-

1) Neue Zeitschrift f. Rübenzuckerindustrie 14 S. 313.

2) Sucrerie belge 1885 S. 314.

3) Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 1614.

4) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 945.

werthig dem frischen zur Seite steht. Mit dem Alter von 5 Jahren begannen merkliche Rückgänge in der Keimfähigkeit hervorzutreten, welche sich nach dem 6. und 7. Jahre allmählich steigerten und mit dem 9. Jahre ihre höchste Grenze erreichten. — Fernere Versuche desselben ¹⁾ lieferten das für Rübensamenzüchter wichtige Ergebniss, dass der Zuckergehalt eine erbliche Eigenthümlichkeit der Rübe ist, bei welchem der Standort derselben nicht einen solchen Einfluss zu üben scheint, dass diese erbliche Eigenthümlichkeit hierdurch verdeckt wird. Fälle dieser Art dürften in normalen Verhältnissen nur die Ausnahme bilden. Es scheint sogar die Eigenschaft der Rübe, ihren Zuckergehalt auf ihre Nachkommen zu vererben, so stark zu sein, dass sie Bodenarten, welche bisher als dem Rübenbau nicht günstig bezeichnet wurden, sich zu erschliessen vermag, und Düngungen, welche bisher als schädlich galten, in gewissen Fällen, ohne Einbusse der Güte, zulässig erscheinen lässt.

Versuche von M. Hollrung ²⁾ bestätigten, dass Frost namentlich den vorgequellten Rübensamen stark schädigen kann.

B. Corenwinder ³⁾ bestätigt die schon von J. Liebig gemachten Angaben über den Einfluss der Aschenbestandtheile auf das Wachsthum der Zuckerrübe, dass die übrigen Düngemittel nichts helfen, wenn der Boden nicht genug Kalk enthält.

E. Wollny ⁴⁾ zeigt, dass die Behäufelungskultur nur auf bündigen, humosen, das Wasser gut anhaltenden Böden, sowie in einem feuchten Klima dem Ertragsvermögen der Pflanzen förderlich, auf allen leicht austrocknenden Böden und in einem trockenen Klima aber unzweckmässig ist, weil den Kulturpflanzen unter solchen Umständen die zur normalen Entwicklung nothwendigen Wassermengen nicht zur Verfügung stehen.

W. Rimpau ⁵⁾ führt aus, dass aus den durch Polarisation ausgewählten Stammrüben immer einige Vorzüge nicht vererben, so dass nur eine mehrere Jahre hindurch ausgeführte Zuchtwahl sicheren Erfolg gibt.

Nach Versuchen von G. Marek ⁶⁾ haben Salzlösungen zur Bestimmung der specifischen Schwere ganzer Rüben nur sehr bedingten Werth, da die Grösse des Kopftheiles, anhaftende Luft u. dgl. grossen Einfluss besitzen. Auch durch Einlegen kleiner Abschnitte in Salzlösungen von 1,06 ist eine Auswahl der an Zucker reichsten Rüben nicht zu erzielen. — Derselbe ⁷⁾ zeigt, dass in grösserer

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 1073.

2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 297.

3) Sucrer. indig. 24 S. 630.

4) Fühling's landw. Zeit. 1885 Nr. 10.

5) Fühling's landw. Zeit. 1885 Nr. 12.

6) Der Landwirth 1885 S. 521.

7) Fühling's landw. Zeit. 1885 S. 641 u. 646.

Pflanzweite gezogene Stammrüben höhere Polarisationen geben als enger gezogene (vgl. J. 1884. 767).

Weitere Mittheilungen über Rübenbauversuche liegen vor von G. Liebscher¹⁾, Haake²⁾, J. Sekerka³⁾, A. Nowoczek⁴⁾ und O. Cerveny⁵⁾.

Der Reinertrag des Rübenbaues beträgt nach E. Knöfel⁶⁾ für 1 Acker (55,3 Ar) 117,45 Mark, dagegen für Kartoffeln 159,90 und für Hafer 239,97 Mark.

Versuche von J. Hanamann⁷⁾ über die Haltbarkeit geköpfter und nicht geköpfter Zuckerrüben in den Mieten ergaben, dass es bis Ende Januar gleichgiltig ist, ob die Rübe geköpft oder nichtgeköpft in die Mieten gelangt. Verfolgt man aber die Zusammensetzung der Rübe auch in den wärmeren darauffolgenden Monaten bis zum Beginn des Monates Mai, so findet man, dass die Werthverminderung nichtgeköpfter Rüben stärker ist als die der geköpften, was denn auch um jene Zeit schon das äussere Aussehen der Rübe, im Umkreise der Blattbündel deutlich genug zu Gunsten des Beschneidens der Rübe spricht. Während die geköpften Rüben um diese Zeit nicht ein einziges Blättchen am Kopfe hervortreten liessen, hatten die von den Blättern blos befreiten, sonst nicht geköpften Rüben, bereits stattliche gelbe Blattansätze getrieben, was doch offenbar nur auf Kosten der werthvollen Bestandtheile des Saftes geschehen konnte. Der scharfe Schnitt gab gar keine Veranlassung zu einer oberflächlichen Fäulniss des Kopfes; im Gegentheil, die zerstörten Blatttriebzellen des Kopfes hinderten die Rübe am Austreiben der Blätter und Stengel, als sich die Temperatur in der Jahrescurve schon genügend hoch erhoben hatte, um den zweiten Vegetationscyclus der Rübe beginnen zu lassen (vgl. J. 1884. 771).

Koch⁸⁾ hat gefunden, dass der Zuckergehalt von Rüben, welche stark mit Stickstoff gedüngt sind, beim Aufbewahren in den Mieten stark zurückgeht. Unter anderen haben die Rüben eines Landwirthes, welcher vorwiegend mit Chilisalpeter gedüngt hatte, in 3 Monaten mehr als 3 Proc. Zucker verloren, während die aus gleichen Samen gezüchteten aber vorwiegend mit Superphosphat gedüngten kaum 1 Proc. einbüssten.

Nach F. Pfeifer in Braunschweig (D. R. P. Nr 30 744) werden die durch Abschneiden der Blätterkronen und der Pfahlwurzel, die ebenfalls abgeschnitten werden, entstandenen Schnittflächen der Zuckerrüben durch Anhalten an eine glühende Platte oberflächlich verkohlt.

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 293.

2) Landwirthschaftl. Centralbl. f. Posen 1885 S. 6.

3) Wiener landwirthschaftl. Zeit. 1885 Nr. 6.

4) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 10 S. 18.

5) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. 249.

6) Hannoversche Land- u. Forstwirthschaftl. Zeit. 1885 S. 516.

7) Fühling's landwirthschaftl. Zeit. 1885 S. 156.

8) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 502.

und dadurch die Saftporen verschlossen. Die so behandelten Zuckerrüben werden in einem geschlossenen, trockenen und durch Isolirschichten gegen Frost geschützten Raume schichtweise zwischen pulverisirter Holzkohle verpackt aufbewahrt. (Wohl zu theuer!)

Nach B. Bruckner¹⁾ muss eine Formel zur Berechnung des Rübenwerthes berücksichtigen: wie viel von dem durch Polarisation ermittelten Zucker ist ausbringbar? Also Berücksichtigung des Nichtzuckergehaltes. Dieser Forderung wird Genüge geleistet durch Uebernahme der von Stammer aufgestellten Werthzahl (Polarisation \times Quotient): 100 oder einfacher:

$$\frac{(\text{Polarisation})^2}{\text{Saccharometeranzeige}} = \frac{P^2}{S} = W.$$

Die in die Fabrik gebrachte Rübe muss gleich versteuert werden, ob sie nun viel oder wenig Zucker enthält. Einer Rübe gegenüber, welche 8 Proc. ausbringbaren Zucker enthält, ist eine solche mit 10 Proc. nicht etwa blos 10:8 der ersteren werth, sondern mehr, weil die letzten 2 Proc. Zucker gewissermaassen steuerfrei gewonnen werden können. Die Rübenpreise werden daher nicht direkt proportional dem Zuckergehalte sein können, auch nicht proportional dem Gehalte an ausbringbarem Zucker, sondern sie werden in einem anderen Verhältnisse stehen, welches sich genau berechnen lässt. Die wichtigsten und Ausschlaggebenden Betriebskosten beziehen sich in gleicher Weise auf zuckerreiche und zuckerarme Rüben. Die Fabrikation des Zuckers aus zuckerreicher Rübe stellt sich somit auch in diesem Betrachte billiger. Es sei nun Z der jeweilige Zuckerpreis, 80 die Anzahl Kreuzer, welche für den Centner Rübe an Steuer gezahlt werden, B seien die Betriebskosten für den Centner Rübe, natürlich ohne Steuer, so ist der Maximalpreis, bei dem der Zuckerfabrikant weder gewinnt noch verliert, durch die Formel ausgedrückt:

$$W \left(Z - \frac{80}{W} \right) - B,$$

worin W die Stammer'sche Zahl für die ausbringbaren Zuckerprocente bedeutet. B ist für jede Fabrik eine nur in sehr engen Grenzen schwankende Grösse, z. B. 70. Dann stellt sich für diese Fabrik die Formel auf: $WZ - 150$.

Bei der Rezahlung der Zuckerrüben unterscheidet G. Humbert²⁾ 3 Abtheilungen, je nachdem die Rüben früher oder später geliefert werden und bezahlt danach in der ersten Periode die sogenannte Grundtaxe, vom Beginn des Betriebes bis zum 15. November; von da ab bis zum ersten Januar wird dieselbe um 10 Pfg. erhöht; vom ersten Januar bis zum Schluss werden weitere 10 Pfg. gewährt. Diese Steigerung soll nöthig sein, weil die Polarisation im Winter vom November ab oft mehr, oft weniger rasch zurückgeht und dann, weil zweitens die

1) Organ des österr. Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 52.

2) Landwirthschaftl. Wochenbl. f. Schleswig 1885 S. 180.

eingemieteten Rüben mehr Unkosten verursachen. Er bezahlt nun Rüben von 11 Proc. Polarisation mit 85 Pfg. in der ersten, 95 Pfg. in der zweiten und 105 Pfg. in der letzten Periode. Jedes volle 0,5 Proc. Polarisation mehr wird mit 5 Pfg. mehr berechnet, jedes 0,5 Proc. weniger mit 5 Pfg. weniger, wodurch folgende einfache Skale entsteht:

		I	II	III
Polarisation	8 Proc.	55 Pfg.	65 Pfg.	75 Pfg.
„	8,5 „	60 „	70 „	80 „
„	9 „	65 „	75 „	85 „
„	9,5 „	70 „	80 „	90 „
„	10 „	75 „	85 „	95 „
„	10,5 „	80 „	90 „	100 „
„	11 „	85 „	95 „	105 „
„	12 „	95 „	105 „	115 „
„	13 „	105 „	115 „	125 „
„	14 „	115 „	125 „	135 „
„	15 „	125 „	135 „	145 „

Saftgewinnung. Neuerungen an Rübenwaschmaschinen wurden angegeben von J. H. Habrich in Sudenburg (*D. R. P. Nr. 29 985) und C. J. Thiessen in Trennenwurtheideich (*D. R. P. Nr. 30 044 und 32 512).

Maschinen zum Schärfen von Rübenschntzelmessern liefern J. Lehnartz in Dellbrück (*D. R. P. Nr. 29 790), — G. Mosovsky in Krolup (*D. R. P. Nr. 31 813); — Schneidemaschinen H. Hillebrand in Hagen (*D. R. P. Nr. 32 614), — Bolzano¹⁾ und Barbet.

Die Société Cail in Paris (*D. R. P. Nr. 30 345) schlägt vor, die zerkleinerten Rüben oder das Zuckerrohr zur Entsaftung in Verdünnungsfilterpressen, wie sie zum Entzuckern des Schlamms gebräuchlich sind, unter mässigem Drucke auszulaugen. Die Filterpressen können dabei einzeln oder zu Batterien vereinigt benutzt und im letzterem Falle bei Schnitzeln zwischen jede Filterpresse ein Apparat zum Warmhalten des Saftes eingeschaltet werden. Statt der gewöhnlichen Filtertücher werden solche aus Ziegenhaar oder feinem Metallgewebe benutzt und die einzelnen Filterpressen durch zwischengelegte Gummiringe abgedichtet.

F. Mayer in Petö haz (*D. R. P. Nr. 30 918) bringt zur Beschleunigung der Auslaugung in die Diffusionsgefässe Doppelsiebe aus Lochtem Bleche. Die in Fig. 214 und 215 (S. 681) gezeichnete Vorrichtung besteht z. B. aus doppelwandigen Hohlkörpern A, welche oben geschlossen, unten aber offen sind. Mit ihrem rückwärtigen geraden Theile Z werden die Schlitzensiebe A durch Laschen mit Haken oder Schrauben u. dgl. derart an der Zarge des Diffuseurs B befestigt, dass sie radial nach der Mitte des Gefässes zu stehen und bei geschlossenem unterem Deckel s des Diffuseurs mit dessen Siebboden in unmittelbarer Verbindung stehen. Die oberste Kante a der Siebe reicht nur bis zu

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. *281.

2) Rev. industr. 1884 S. 49; Dingl. polyt. Journ. 255 S. *473.

Zargenoberkante, damit noch eine schwache Schnitzelschicht ganz von der Flüssigkeit zu durchströmen übrig bleibt (vgl. J. 1884. 774).

G. François in Warschau (D. R. P. Nr. 30 683) empfiehlt, die Schnitzel in einem Behälter aufzunehmen, welcher zwischen dem eigent-

Fig. 214.

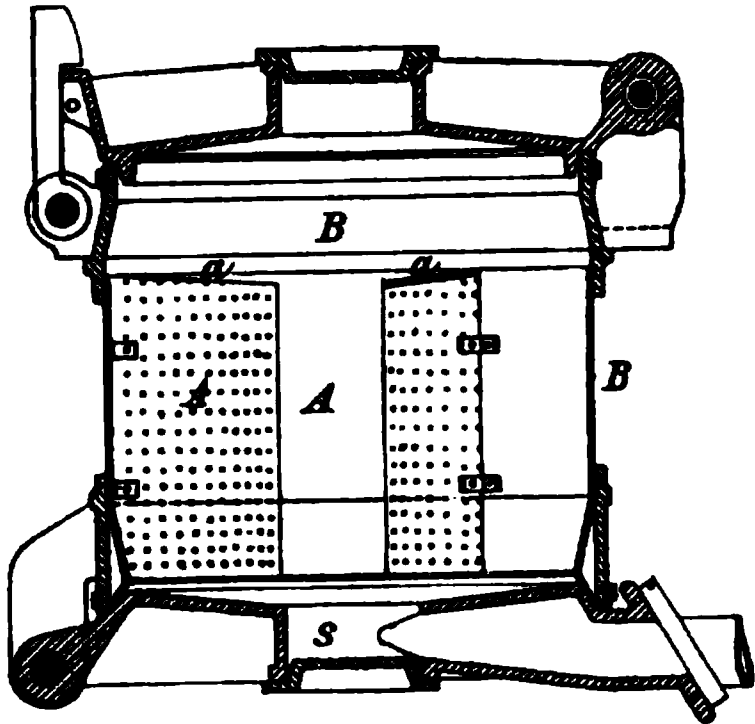
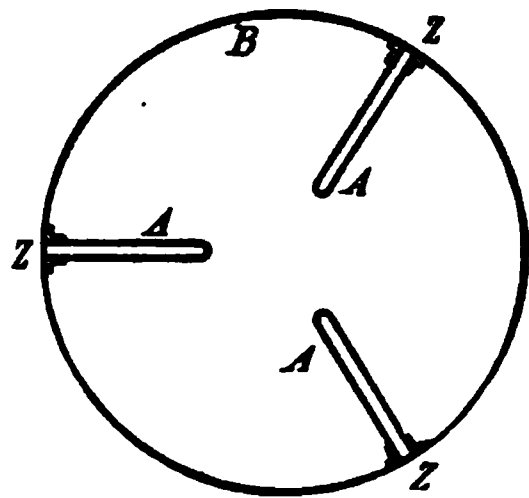


Fig. 215.

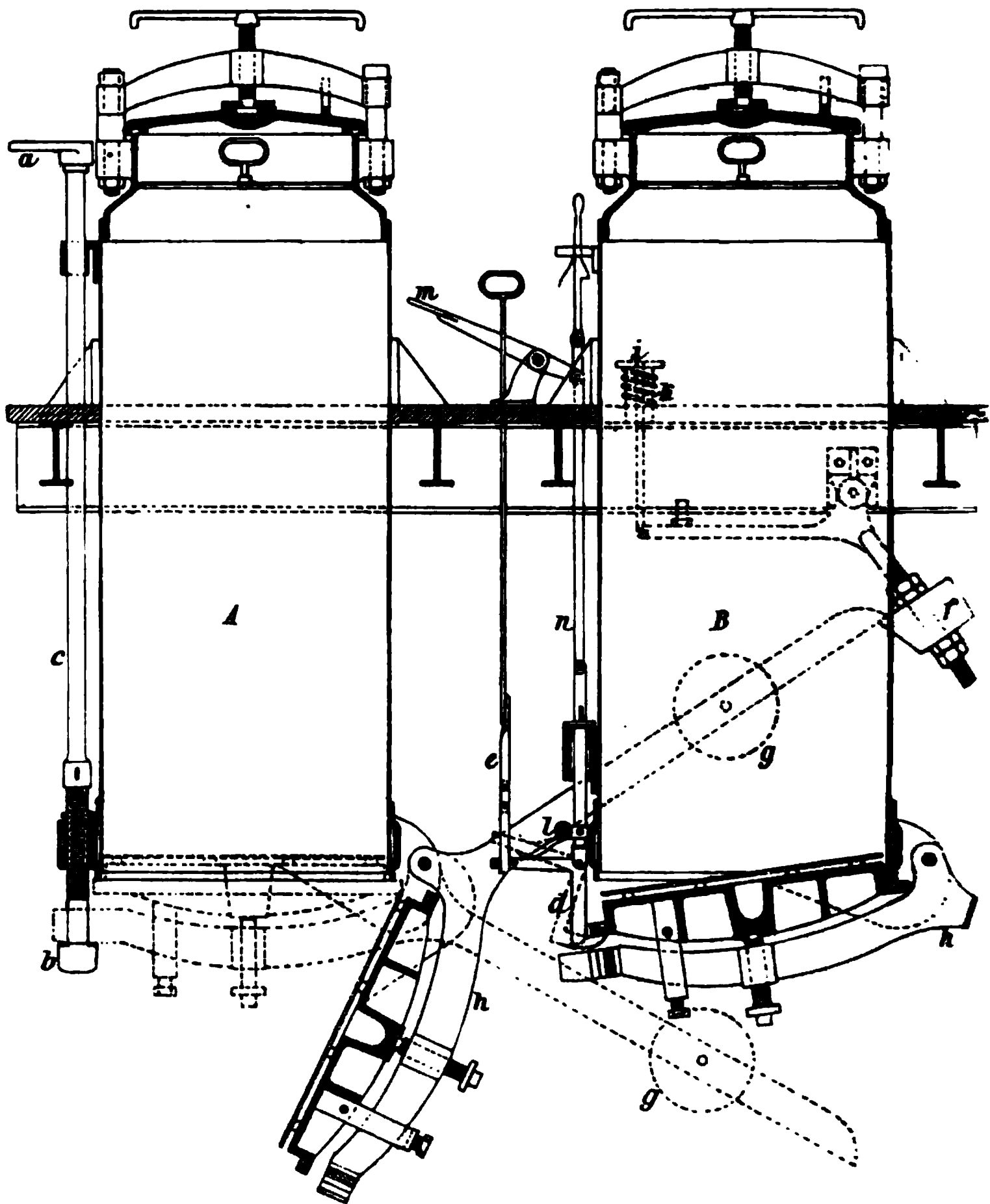


lichen Deckel und dem Boden des Diffuseurs angeordnet und derart drehbar gelagert ist, dass er mit dem ganzen Schnitzelinhalte behufs rascher Entleerung zur Seite schwingen kann. Die Abdichtung des Schnitzelbehälters erfolgt mittels eines hydraulischen Kolbens.

Die Einrichtung zum Öffnen und Schliessen der Diffusionsgefässe von A. Wernicke in Halle a. d. Saale (*D. R. P. Nr. 32 446) kennzeichnet sich durch ein Festhalten der Bodenklappe bei ganz geöffneter Stellung, der leichten Auslösung derselben und einer Fangvorrichtung, welche den Boden beim Zuschlagen aufnimmt und denselben durch eine Zugstange von oben der Dichtungsschraube so nahe bringen lässt, dass eine Viertelumdrehung derselben den vollständig dichten Verschluss herstellt. In Fig. 216 (S. 682) ist beim Diffuseur *A* durch Drehen des Hebels *a* um 90° der flache Kopf *b* der Spindel *c* parallel dem Bügel des Gefässbodens gestellt worden. Zieht man nun den Winkelhebel *d* mittels der Zugstange *e* etwas an, so wird durch den Druck der Masse im Gefässe und durch das Eigengewicht des Bodens der letztere so weit aufgeschleudert, dass die Klinke *f* den Hebel *h* aufhängt und festhält. Das Gewicht *g* dient zum Regeln des Ausschlagwinkels des Hebels *h*. Soll das Gefäss wieder geschlossen werden, so tritt man auf die Fussplatte *i*, unter welcher sich eine Feder *k* befindet; die Klinke *f* löst sich hierauf los und der Boden schlägt wieder zurück, bis er von dem Winkelhebel *d* aufgefangen wird (vgl. die Stellung beim Diffuseur *B*). Ein Zurückschnappen des Winkelhebels ist durch den Druck einer Feder *l* verhindert. Durch Auftreten auf den Hebel *m*, an welchem die Zugstange *n* befestigt ist, wird der Verschlussboden bis an die Dichtungsfläche gezogen und nun genügt ein einfaches Drehen des Hebels *a* um 90° , um den Boden zur dichten Anlage zu bringen.

Bolzano, Tedesco u. Comp. in Schlan (*D. R. P. Nr. 32 968)
bewegen die Bodenklappe durch Wasser-, Dampf- oder Luftdruck und

Fig. 216.



ist zum Lüften und dichten Anpressen in ähnlicher Weise wie vorher eine Fangvorrichtung angeordnet ¹⁾).

Monceaux ²⁾ macht den eigenthümlichen Vorschlag, die Schnitzel zunächst mit Wasser von 40° abzuwaschen, um die leicht löslichen Salze zu entfernen, und dann in gewöhnlicher Weise zu diffundiren.

1) Dingl. polyt. Journ. 258 S. *487.

2) Journ. des fabr. de sucre 26 S. 41.

M. A. Dujardin¹⁾ beschreibt die in Deutschland gebräuchlichen Diffusionsapparate.

R. Schupp in Weferlingen (*D. R. P. Nr. 32 503) verbindet bei Diffusionsbatterien, um zu verhüten, dass das Saftventil bei noch nicht geschlossenem Ablassventil geöffnet wird, beide durch einen Arm.

Bei dem Diffusions-Controlapparate von Fischer u. Stiehl in Essen (*D. R. P. Nr. 30 917) geht der Rübensaft auf seinem Wege von den Diffuseuren zum Sammelgefäße durch einen Flüssigkeitsmesser, welcher die durchgeflossene Saftmenge an seinem Zählwerke aufzeichnet.

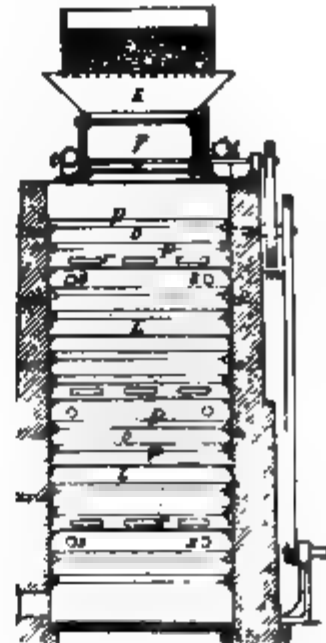
J. Divis und A. Schwarz²⁾ beschreiben Regulatoren der Diffusionsarbeit.

M. Isemann in Gnesen (*D. R. P. Nr. 30 915) will die zum Trocknen von Rübenschnitzeln u. dgl. erforderliche warme Luft sich dadurch billig verschaffen, dass er die Abhitze der Kesselanlage ausnutzt. Die Trockenluft wird deshalb mittels einer Pumpe durch ein im Fuchse eingehängtes Rippenheizrohr durchgetrieben und hierauf ein halbkreisförmiges Schlitzrohr in den Trockenapparat eingeleitet. Die Siebbleche in demselben sind so angeordnet, dass die Ausschnitte derselben spiralförmig von oben nach unten gehen. Die oben aufgegebenen Schnitzel fallen auf das obere Sieb, werden durch die an einer Welle befestigten Rührer zum Ausschnitte geschoben, so dass sie auf das nächste Sieb fallen und schliesslich den Apparat unten verlassen.

Nach W. Riekes in Anclam (*D. R. P. Nr. 31 057) gelangen die von der Schnitzelpresse kommenden Schnitzel zunächst auf ein Sieb *B* (Fig. 217 und 218), durch welches mitgerissenes Wasser ablaufen kann,

Fig. 217.

Fig. 218.



1) Armengaud Publ. ind. 10 S. *343.

2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. 336 u. 10 S. 6.

während durch das Rohr *D* heisse Luft zugeführt wird, um die Schnitzel vorzutrocknen. Der Trichter *E* sitzt auf dem Kasten *F*, welcher mit abwechselnd sich öffnenden und schliessenden Schiebern *b* und *c* versehen ist, so dass einerseits der Apparat stets vollkommen abgeschlossen ist, andererseits eine ununterbrochene und gleichmässige Zuführung der Schnitzel erzielt wird. Die Schieber werden durch Kurbel und Zahnräder von der Riemenscheibe *m* bewegt. In dem Apparate befinden sich Horden *n* ohne Ende aus Drahtgeflecht, welche über Walzen *o* laufen und durch kleine Walzen *p* unterstützt werden. Zwischen je zweien dieser Horden befindet sich eine wagerechte Blechwand *L*. In den Seitenwänden *G* sind Kanäle *q* für die durch Rohre *H* zugeführten Heizgase angebracht. Durch Schlitze *r* können die Gase in die einzelnen Abtheilungen des Apparates gelangen, um die Schnitzellage auf den Horden zu durchstreichen und dadurch zum schnellen Trocknen zu bringen. Gegenüber diesen Schlitten *r* befinden sich Rohre *s*, die in Rohre *t* münden, welche mit einer Saugpumpe durch das Rohr *M* in Verbindung stehen, um die Heizgase nach ihrem Durchströmen schnell zu entfernen und damit zugleich den Wasserdampf zu beseitigen. Sowohl die Luft-, wie die Gaszuführungen sind mit Drosselklappen oder Schiebern behufs Regelung der Zuströmung versehen. Die Schnitzel fallen von der ersten Horde durch die Oeffnung *u* auf die zweite, welche sich in entgegengesetzter Richtung bewegt, bis sie schliesslich durch die Oeffnung *v* nach aussen gelangen.

Bei einem anderen Apparate von Riekes (*D. R. P. Nr. 31074) fallen die Rübenschnitzel, oder auch die Rückstände von Brauereien auf eine drehbare Trommel, durch welche die warme Luft hindurchstreicht.

M. Märcker²⁾ berichtet über Fütterungsversuche mit unter Zusatz von Kalk gepressten Schnitzeln (vgl. J. 1884. 775).

Nach Versuchen von G. Liebscher³⁾ über die Aufbewahrung der Rübenschnitzel in den Mieten ergaben sich folgende Verluste in Procenten der eingemieteten Bestandtheile:

	Aschefreie Trocken- substanz	Rohprotein	Eiweiss	Rohfaser	Aetherextract	N-freie Extractstoffe + Fett
Normal-Miete	8,91	2,69	11,68	8,33	39,00	10,45
Schwach bedeckt, sonst normal	8,92	4,29	15,80	16,70	+ 12,99	7,33
Wenig festgetreten, sonst normal	11,63	29,38	29,93	15,26	30,69	6,67
Wenig festgetreten, schwach bedeckt, sonst normal	16,58	25,93	28,82	13,49	54,24	15,55
Normal eingemietet, aber mit Borax versetzt	10,34	19,33	27,96	11,14	12,66	4,22
Erdmiete	34,06	32,59	38,75	30,79	63,22	35,19

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 259 S. *41.

2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 229.

3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 700.

Er hält es daher für möglich, durch sorgfältiges Einmieten ebenso günstige Resultate zu erreichen, als durch das Märcker'sche Kalkverfahren. Wesentlich ist es, die Mieten dicht herzustellen und die Luft möglichst abzuhalten.

Saftreinigung. Die Société anonyme de Raffinage spécial des Mélasses in Paris (D. R. P. Nr. 31 163) will den Saft von Rüben oder Zuckerrohr innerhalb der Schnitzel reinigen. Zu diesem Zwecke wird bei Ausführung der Diffusion der aus einem mit frischen Schnitzeln gefüllten Gefässe abgezogene Saft in ein mit neuen Schnitzeln gefülltes Diffusionsgefäss übergepumpt, auf 70 bis 75° erwärmt und etwa 0,1 bis 0,3 Proc. vom Rübengewichte an Kalk oder Eisenchlorid, Eisensulfat, Zinkchlorid, Calciumsulfit, Essigsäure, Oxalsäure o. dgl. zugesetzt. Nun soll auf 85 bis 90° erwärmt werden, um die Proteinstoffe auszuschcheiden. Der Saft soll klar und rein ablaufen; die Schnitzel werden abgepresst. Dasselbe Verfahren wird von Manoury¹⁾ empfohlen. (Die so gewonnenen Rückstände enthalten zwar mehr Eiweissstoffe als die bei dem gewöhnlichen Verfahren verbleibenden Schnitzel; der Nährwerth derselben wird aber namentlich bei Verwendung von Chlorzink sehr fragwürdig sein.)

Nach Th. Drost (Oesterr. P. Kl. 89 v. 20. Aug. 1885) wird der in bekannter Weise geschiedene Rübensaft mit Kohlensäure auf etwa 0,12 Proc. CaO absaturirt; in der zweiten Saturation wird jede Pfanne ebenfalls so lange saturirt, bis die Alkalität etwa 0,03 bis 0,035 Proc. CaO beträgt. Wenn der Saft von den zweiten Filterpressen kommt, gelangt derselbe, ohne erwärmt zu werden, mit einer Temperatur von etwa 75° in die Reinigungspfannen. Hier wird derselbe, um gereinigt und entfärbt zu werden, mit einer Lösung von saurer oder neutraler schwefligsaurer Magnesia einige Minuten lang aufgeköcht und alsdann über Filterpressen filtrirt. Ist der aus besonders schlechter Rübe gewonnene Dicksaft dunkel, oder weist er keinen genügenden Reinheitsquotienten auf, so kann demselben durch einen kleinen Kalkzusatz eine Alkalität von etwa 0,2 bis 0,4 gegeben und diese mittels saurer oder neutraler schwefligsaurer Magnesia oder Kohlensäure auf etwa 0,04 herabgebracht werden. Nach dieser Behandlung geht der Dicksaft abermals über Filterpressen und kann sodann anstandslos verkocht werden.

S. v. Ehrenstein in Zduny (D. R. P. Nr. 32 671) empfiehlt die Reinigung der Rübensäfte durch Zumischen von gepulvertem Aetzkalk.

L. Lesser²⁾ glaubt, dass staubförmig gelöschter Kalk vortheilhafter sei.

Heffter³⁾ erwärmt den mit Kalk bis zur schwachen Alkalität versetzten Rohsaft auf 80 bis 90°, erhitzt mit etwa 2 Proc. Kalk zum Sieden, saturirt bis etwa 0,1 Proc. Kalk herunter, filtrirt und saturirt nun fast völlig. Das Verfahren soll sich bewähren.

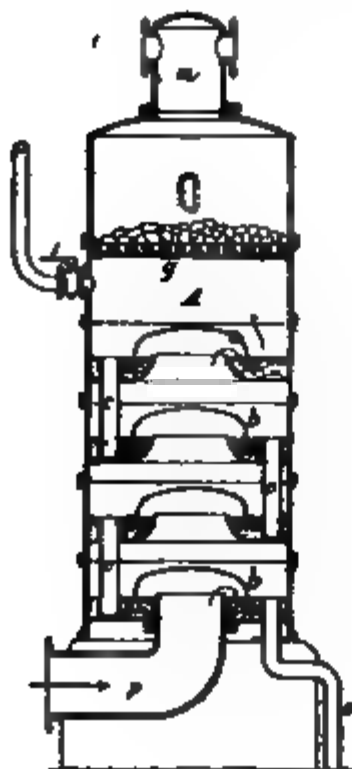
1) Bullet. Assoc. chim. 2 Nr. 8.

2) Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 956.

3) Sucrerie indig. 1885 S. 233.

Nach Versuchen von H. Pellet¹⁾ ist die Entzuckerung des Scheideschlammes in Filterpressen vortheilhafter als in Maischapparaten, weil in letzteren Säuerung eintritt. Um Gärungskulturen zu beseitigen, ist eine mechanische Filtration der Säfte auch dann zu empfehlen, wenn Knochentkohlefilter verwendet werden, da diese dann viel länger wirksam bleiben.

Fig. 219.



Ein Apparat zum Waschen der Kohlensäure, welcher in den Zuckerfabriken Napajedl und Raigern in Thätigkeit ist, wird in der Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen, B.l., S. 288 empfohlen. Die Kohlensäure vom Kalkofen tritt in den aus gusseisernen Cylindern (Fig. 219) aufgebauten Apparat durch Rohr ein und wird durch Hauben *b* gezwungen. das durch Hahn *f* zufließende Wasser in bekannter Weise wiederholt zu durchströmen. Eine Schicht Kalkstein auf dem Roste *g* hält die mechanisch mitgerissene Wasser und Schwefelsäure zurück; die gereinigte Kohlensäure entweicht durch den Aufsatz *m*, während das durch Standrohre *c* niedersinkende Wasser den Apparat durch Rohr *o* verlässt.

Fig. 220.

Fig. 221.

wände in Kammern eingetheilt. Jede Kammer hat ein Rohr *a* (Fig. 220 und 221) zum Einlasse der Kalkmilch und ein ge-

1) Sucrerie Belge 1885 S. 187.

tes Rohr *b* zur Einführung der Kohlensäure. Der Saft strömt durch den Stutzen *c* in die Kammer *V*, dann durch die folgenden Kammern *IV* bis *II* und von der Kammer *I* durch den Stutzen *d* in das Probegefäß *B*, von wo aus der Saft zum Druckkessel gelangt. Jede Scheidewand besteht aus zwei in bestimmter Weite von einander entfernten Theilen *e* und *v*, wovon der untere Theil *v* die Höhe des Flüssigkeitspiegels bestimmt und der obere *e* durch theilweises Eintauchen in die Flüssigkeit den Abschluss der einzelnen Kammern bewirkt. Da die unteren Scheidewände *v* von der Kammer *V* nach *I* in ihrer Höhe abnehmen und das Saturationsgefäß so aufgestellt ist, dass der Boden desselben nach der gleichen Richtung hin fällt, kann die Flüssigkeit von einer Kammer zur anderen überströmen. Die Welle *f* trägt in jeder Kammer 8 löffelförmige Schaufeln *g*, um den Saft in möglichst innige Berührung mit der Kohlensäure zu bringen. Gewöhnlich wird Kohlensäure in den Kammern *I* und *II* zugeführt, während die Saturation in den übrigen anderen Kammern durch die Kohlensäure erfolgt, welche von den Kammern *I* und *II* durch die in den Scheidewänden befindlichen Oeffnungen *i* in die Kammern *III*, *IV* und *V* gelangt und von da durch das Rohr *k* entweicht.

Nach Holdefleiss¹⁾ enthielten 5 Proben Scheideschlamm (I):

	I	II
Stickstoff	0,41 Proc.	0,26 Proc.
Phosphorsäure . . .	1,50	0,01
Kali	0,41	0,26
Kalk	41,00	48,23

Während der bei der Melassenentzuckerung erhaltene Schlamm die unter angegebene mittlere Zusammensetzung, somit viel geringeren Düngwerth hatte.

W. Lauke²⁾ versucht, Rübensäfte durch Zusatz von Thon und Alkali zu reinigen. Der abgepresste Scheideschlamm wird mit der erforderlichen Menge gemahlenem kohlensaurem Kalk zu Steinen geformt, gebrannt und als Cement verwendet.

Nach G. Fritsche in Schönau, Mähren (D. R. P. Nr. 31 251) wird zur Reinigung der Rübensäfte Walkerde mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure gemischt, 5 bis 6 Tage stehen gelassen und mit dem Saft zugesetzt, während gleichzeitig Kalkmilch zugefügt wird.

Nach C. Preising³⁾, welcher Fritsche's Verfahren in der Zuckerfabrik Obora angewendet hat, wird der Thon mit Wasser angerührt und dieses abgegossen, um etwa vorhandene Alkalien zu entfernen. Dann wird derselbe mit 5 bis 7 Proc. Schwefelsäure versetzt, so dass sich schwefelsaure Thonerde bildet, welcher vorzugsweise die Saftreinigung fällt. Der Saft wird mit 2,5 bis 4 Proc. des theilweise aufgeschlossenen

1) Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 1226.

2) Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 996.

3) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. 188 u. 285.

Thones innig gemischt, hierauf Kalkmilch zugesetzt, doch mindestens 5 Minuten die Scheidetemperatur erhalten, schliesslich saturirt und aufgekocht. Die erzielte Reinigung soll sehr befriedigend sein.

Nach F. Becker¹⁾ verwendet die Zuckerfabrik Slibowitz schweflige saure Thonerde. Die Diffusionssäfte werden wie gewöhnlich 2 Mal saturirt; bei der ersten Saturation wird die Alkalität auf 0,1, bei der zweiten auf 0,04 Proc. gebracht. Von hier gelangen die Säfte in die Dünnsaftbehälter und werden hier je 20 Hektoliter Dünnsaft mit 0,5 Liter der Reinigungslösung unter gleichzeitiger Einleitung von Kohlensäure lange behandelt, bis die Alkalität auf 0,02 Proc. gekommen ist. Die Reinigung, welche durch dieses Verfahren erzielt wurde, betrug 2 bis 3 Proc. des Quotienten; sie wurde durch scharfes Aufkochen vervollständigt. Die durch Filterpressen geklärten Dünnsäfte werden dann verdampft und gelangen hierauf in den Dicksaftbehälter. Hier werden sie wieder auf 20 Hektoliter mit 2 Liter der Reinigungslösung behandelt, unter gleichzeitiger Mitwirkung von Kohlensäure, und nochmals aufgekocht. Der Dicksaft hatte eine Alkalität von 0,08 und wurde auf 0,02 herunter saturirt. Die gereinigten Dicksäfte fliessen wieder über gute Filter. Der Dicksaftschlamm ist nun so gut wie bei keinem anderen Verfahren; er ist so ungemein gering, dass er nicht ausgesüsst zu werden braucht. In Slibowitz betrug der hierdurch hervorgerufene Zuckerverlust in 24 Stunden 7 Kilogramm., kann somit vollständig vernachlässigt werden, wobei noch der Vortheil erreicht ist, dass die Unreinigkeiten, welche dem Dicksaftschlamm ausgeschieden sind, durch die dünnen Waschwässer nicht wieder in den Zuckersaft gelangen. Das Einkochen der Dicksäfte ging tadellos von Statten, so wie früher beim Spodium. Der Zucker liess sich warm und kalt sehr gut schleudern und die Ausbeute war auch eine vollständig befriedigende.

K. C. Neumann²⁾ untersuchte den Scheideschlamm bei Verwendung saurer schwefligsaurer Verbindungen. In der Zuckerfabrik Wegstädtl wurden zur ersten Scheidung des Diffusionsaftes 3 bis 3,5 Proc. Kalk verwendet, dann auf 100 Th. Rüben 0,212 Proc. saurer schwefligsaurer Kalk (welcher 5 Proc. schwefligsaures Calcium und 1,9 Proc. Schwefligsäure enthielt) zugesetzt und saturirt. Der in Filterpressen abgeschiedene Schlamm hatte folgende Zusammensetzung (I):

	I	II
Wasser	38,50 Proc.	30,10 Proc.
Kalk	29,10	23,05
Magnesia	0,66	0,81
Alkalien	1,44	1,29
Kohlensäure	18,72	14,96
Schwefelsäure	0,10	0,55
Schwefligsäure	0,75	0,21
Zucker	3,07	21,68
Org. Nichtzucker	7,61	7,31

1) Organ des österr. Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 493 u. 564.
 2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. 411, 428 u. 535.

Der abgelaufene Dünnsaft wurde zu Dicksaft eingedickt, 0,4 Th. Kalk (auf 100 Th. Rüben) zugesetzt und nochmals saturirt. Der durch Filterpressen abgeschiedene Schlamm hatte die unter II angegebene Zusammensetzung. Die Untersuchung der Säfte ergab:

	Polarisation	Nichtzucker	Quotient
Diffusionssaft	6,8	1,4	82,9
Saft nach der 1. Saturation . .	7,05	0,85	89,24
Desgl. nach der 2. Saturation .	6,30	0,68	90,24
Dicksaft	42,80	3,60	92,23

Schubert hält diese Behandlung des Dicksaftes mit Kalk für erforderlich, um die im Saft bleibende Schwefligsäure, welche zu Gypsbildung Veranlassung gibt, wenigstens grösstentheils abzuscheiden. Die erhaltenen Füllmassen (I), das ausgeschleuderte 1. Produkt (II) mit 69 Proc. Ausbeute, der ablaufende Grünsyrup (III), das 2. Produkt (IV) und der davon ablaufende Syrup (V) hatten folgende Procentzusammensetzung:

	I	II	III	IV	V
Wasser	8,29	1,17	11,03	0,70	9,22
Zucker	84,00	97,10	67,80	97,50	62,20
Org. Nichtzucker . .	4,45	0,75	12,71	0,44	17,82
Asche	3,26	0,98	8,46	1,36	10,76
Darin Schwefelsäure .	0,095	0,030	0,250	0,295	0,252
Schwefligsäure . . .	0,010	—	0,037	—	0,050

Bei Verwendung saurer schwefligsaurer Thonerde zeigten die Säfte:

	Polarisation	Nichtzucker	Quotient
Diffusionssaft	6,68	2,12	75,90
Saft nach der 1. Saturation . .	5,98	1,52	79,73
Desgl. nach der 2. Saturation .	5,84	1,39	80,77
Dünnsaft	6,11	1,17	83,69

Dieser Saft wurde zu Dicksaft eingekocht. Sobald die Dichte von etwa 20° B. erreicht war, setzte man auf je 10 Hektoliter 4 bis 5 Liter der Reinigungslösung zu und saturirte dann bis zur Alkalinität von 0,03 Proc. CaO. Der aussaturirte Saft wurde stark aufgekocht und nachher durch Filterpressen getrieben. Der ablaufende Saft besass einen Quotienten bis 89,5 Proc. Eine Probe solchen Dicksaftes der Slibowitzer Arbeit von 1,1426 spec. Gew. enthielt: Kalk 0,133, Schwefelsäure 0,050, Schwefligsäure 0,003 Proc. Füllmasse (I) und 1. Produkt (II) enthielten:

	I	II
Wasser	6,90 Proc.	1,47 Proc.
Zucker	82,50	96,45
Org. Nichtzucker . .	5,77	1,07
Asche	4,83	1,01
Darin Schwefelsäure . .	0,122	0,019
Schwefligsäure . . .	0,008	0,003

Der vom Dünnsafte abfiltrirte Schlamm enthielt 0,53 Proc. Schwefligsäure.

Nach Libus¹⁾ wurde das Verfahren der Zuckerfabrik Cochstedt Slibowitz versuchsweise ausgeführt, indem man bei der ersten Satura- 4 Proc. Kalk auf 0,1 Proc. saturirte, bei der zweiten 0,25 Proc. auf 0,1 Alkalinität. Dann wurden 5 bis 6 Proc. saurer schwefligsaurer Kalk z gesetzt, wodurch aber die Alkalinität nicht einmal um 0,005 sank. D aus den Filterpressen ausfliessenden Säfte waren schön, fast wasserha und liessen sich sehr gut verkochen; hingegen waren die erhaltenen Dicksäfte braun und schmierig und flossen ohne Zugabe der Reinigungs lösung, überhaupt ohne besondere Behandlung, gar nicht durch die Filter leinwand. Selbstverständlich lieferten solche Dicksäfte eine entsprechend Füllmasse, welche schwarz, schmierig und von schlechtem Korn war un erdigen, faden, schwach krystallinischen Zucker lieferte. Das einfache Cochstedter Verfahren bewährte sich demnach hier nicht. Nach Ein führung der erwähnten Verbesserung von Schubert ging dann di Arbeit gut bis auf das Kochen der Füllmasse, welche im Vacuum schlecht eindickte. Viel besser machte sich die Arbeit mit saurer schwefligsaure Thonerde.

H. Pellet²⁾ hält es für besonders wichtig, bei der Scheidung möglichst reinen Kalk zu verwenden. Beim Brennen verbindet sich die in der Koksasche enthaltene Kieselsäure mit einem Theile des Kalkes und geht so in die Säfte über. Der auf den Heizschlangen eines Dreikörperverdampfapparates abgesetzte Niederschlag hatte folgende Zusammensetzung:

	1. Kessel	2. Kessel	3. Kessel
Feuchtigkeit und organ. Stoffe	29,80	26,71	18,60
Kieselsäure	0,40	23,40	69,80
Thonerde und Eisenoxyd . .	3,80	9,98	2,80
Kalk	46,30	25,80	6,80
Magnesia	1,36	0,81	1,08
Phosphorsäure	17,10	11,70	Spuren
Kupfer	Spur	Spur	Spur
Kohlensäure	0	0	0

Knochenkohle nimmt die Kieselsäure aus den Säften auf, wird aber dadurch schliesslich unbrauchbar.

Brand³⁾ hat mit frisch gebranntem und gelöschtem Kalk dieselbe Wirkung erzielt als mit saurem schwefligsaurem. Der Unterschied in der Wirkung der Kohlensäure und Schwefligsäure liegt in der Art der Saturation. Während man bei der Kohlensäure nicht unter eine Alkalinität von 0,01 herunter gehen darf, weil die Säfte dann stark nachdunkeln, wirkt die Schwefligsäure da sehr stark bleichend auf die Säfte, noch mehr, wenn die Säfte neutral sind; es müsste dann durch Zugabe von Kalk die Alkalinität erhöht werden. Unter anderen Umständen, wenn man nur bis zu einer gewissen Alkalinität herunter saturiren will, ist die

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. 426.

2) Sucrer. Belge 12 S. 306 u. 325.

3) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. 538.

Wirkung der beiden Gase dieselbe. Die Hauptsache ist, dass schnell und kurz saturirt wird; wenn dies nicht geschieht, so entsteht neben einfachkohlensaurem auch doppeltkohlensaurer Kalk, welcher in Lösung bleibt und dann durch Aufkochen des Saftes wieder in einfachkohlensauren umgesetzt wird.

A. Dubke¹⁾ arbeitet nur mit Kohlensäure und Filterpressen, ohne Knochenkohle. Der erhaltene Rohzucker war zwar etwas dunkler als sonst, verarbeitete sich in der Raffinerie aber gut. Derselbe (I) hatte im Vergleiche mit zwei ersten Produkten, welche mit Schwefligsäure und Kiesfiltration hergestellt waren (II bezieh. III) folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Wasser	1,38	1,33	1,57
Salze	0,91	1,13	1,09
Organische Stoffe	0,91	1,54	1,24
Zucker	96,80	96,00	96,10
	100,00	100,00	100,00
Invertzucker	0,21	0,21	0,26
Schwefligsäure	—	0,01	0,03
Ges. Schwefelsäure, berechnet aus Gesamtschwefel . .	0,01	0,07	0,12

R. Fölsche in Halle (*D. R. P. Nr. 30 671) beschreibt einen Saturationsapparat für schwefligsaures Calcium.

Schirmer²⁾ hat bei Verwendung von Schwefligsäure ganz aussergewöhnliche Alkalitätsverhältnisse der Säfte beobachtet. Er hat in Artern nach der Schwefelung die Säfte auf 0,05 bis 0,06 halten müssen und dann hatten die Dicksäfte auch nur dieselbe Alkalität. Wenn er auf 0,04 ging, erhielt er häufig vollständig neutrale Dicksäfte. Er glaubt, dass im vergangenen Jahre theilweise sehr stark mit Stickstoff gedüngt ist. Man thut daher am besten, wenn man die Alkalität im Dünnsafte etwas höher hält und sich lieber so einrichtet, dass man den Dicksaft, falls derselbe zu hohe Alkalität hat, mit Kohlensäure behandelt. Die Arbeit mit gemischten Gasen ist dadurch veranlasst worden, dass der Niederschlag von schwefligsaurem Kalk sehr fest war und in Folge dessen die Tücher auf den Pressen sehr bald unbrauchbar wurden, während der Niederschlag von schwefligsaurem und kohlensaurem Kalk poröser war. Die Arbeit ist sehr gut von Statten gegangen; nur wurde von einzelnen Seiten über etwas dunklere Säfte geklagt.

Nach Degen^{er} ist die Rübe nicht immer von derselben Beschaffenheit und davon wird auch das Saftreinigungsverfahren abhängen. In dem einen Falle wird man mit Knochenkohle besser arbeiten, in dem zweiten wird man mit der mechanischen Filtration auskommen und in dem dritten Falle wird diese nicht allein zum Ziele führen, sondern man wird zu gewissen Neutralisationsmitteln, wie Kohlensäure oder Schweflig-

1) Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 974 u. 1122.

2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 606.

säure, seine Zuflucht nehmen müssen. Die Knochenkohle hat ja bis jetzt ihren Zweck voll auf erfüllt und thut es in den Raffinerien noch heute; aber hier liegen die Verhältnisse anders als in den Rohzuckerfabriken. Den Raffinerien kommt es auf einen Verlust an Zucker wenig an, weil sie nur in erster Linie weissen und reinen Zucker bekommen; dieselben sind in der Lage, das, was die Knochenkohle an Zucker aufgenommen hat, in ihren Betrieb wieder zurückzuführen. Der Rohzuckerfabrik dagegen kann nicht eine derartig grosse Anzahl unreiner Produkte dargeboten werden, weil er sich dabei schlecht stehen würde, sondern ist gezwungen, die Knochenkohle, welche er zur Reinigung verwendet hat, wieder auszusüssen, um den grössten Theil ihres Zuckergehaltes wieder zu gewinnen. Wir nöthigen die Knochenkohle alle möglichen Substanzen aufzunehmen, um diese ihr dann wieder zu entziehen. Es ist eine Thatsache, dass, wenn man gewichtsanalytisch die Verbesserung durch die Knochenkohlefiltration, selbst mit 14 Proc., findet, jene ausserordentlich wenig an Gewicht fällt, weil die Knochenkohle in der That gerade gegenüber denjenigen Stoffen, für die sie reinigend wirken sollte, wenig absorbirt wirkt, weil sie die Alkalisalze nur in ausserordentlich geringen Mengen festzuhalten im Stande ist und in den Alkalisalzen haben wir doch gerade die Hauptursache der Melassebildung zu suchen. Es bleibt als Wirkung der Knochenkohle nur die Entfärbung übrig, die mechanische Filtration, welche allerdings bei der Knochenkohle ausserordentlich wichtig ist, endlich das Absorptionsvermögen der Knochenkohle gegenüber gewissen Substanzen schleimiger Natur oder gegenüber Körpern, welche zu den Eiweissstoffen in naher Beziehung stehen. Diese Stoffe sollten aber eigentlich in einem ordentlich geschiedenen Rübensafte gar nicht oder nur selten vorhanden sein; diese Wirkung fällt daher vielfach weg, weil sie bei normalen Rüben eigentlich nicht in Betracht kommen kann. Es ist vorgeschlagen worden, die Absüsswässer zu anderen Zwecken zu verwenden, natürlich nur die letzten Absüsswässer, wenn sie so unrein geworden sind, dass sie für sich eingedampft, kaum noch Zucker geben. Man soll dieselben beim Kalklösen verwenden, ob immer mit Vortheil steht dahin. — Die wichtigste Eigenschaft der Knochenkohle ist ihre ausserordentliche Filtrationsfähigkeit, welche weder durch Kies, noch durch Rinnenfilter ersetzt werden kann. Wenn nun auch für normale Rüben die Knochenkohle wesentlich nur mechanisch wirkt, so kann doch Jahre geben, wo Pektinstoffe, Arabin und Eiweissstoffe so reichlich in den Rüben vorhanden sind, dass es wünschenswerth, auch von der absorbirenden Eigenschaft der Knochenkohle ausgiebigen Gebrauch zu machen. Die Schwefligsäure kann wesentlich nur eine Sättigung der Säfte bewirken und da nicht durch die Kohlensäure ersetzt werden, wo die Saturationsvorrichtungen mangelhaft sind. Die letzten Reste der Alkalität sind mit Kohlensäure viel schwieriger zu entfernen als mit Schwefligsäure. Bodenbender hat gezeigt, dass sich bei Gegenwart gewisser organischer Substanzen aus der Schwefligsäure immer etwas Schwefelsäure bildet. Ob dadurch Stoffe entstehen, welche sich

Krystallisation gegenüber entweder schädlich oder nützlich verhalten, darüber wissen wir nichts. Möglicherweise entstehen Stoffe, welche entweder stärker oder schwächer gefärbt sind; es ist durchaus nicht sicher, dass ein mit Schwefligsäure in der Saturation des Dünnsaftes behandelter Zucker allemal farbloser sein muss als vorher. Die Wirkungen der Schwefligsäure sind durchaus noch nicht genügend erkannt. Von Vortheil ist die Schwefligsäure ganz entschieden bei Verarbeitung von faulen Rüben; diese würden wir häufig nicht verwerthen können, wenn wir nicht ein antiseptisches Mittel anwendeten, und da empfiehlt sich die Schwefligsäure am meisten. Die übrigen Desinfectionsmittel sind in den allermeisten Fällen zu theuer. — Die Schwefligsäure wirkt in der Saturation thatsächlich invertirend. Die schwefligsauren Salze reagiren aber alkalisch; man kann daher bei nicht genügend sorgfältig geleitetem Saturationsprocesse leicht dazu kommen, dass man etwas mehr Säure zusetzt, als nothwendig ist. D e g e n e r hat sich überzeugt, dass diese im Ueberschusse zugesetzte Schwefligsäure, welche sich gegen Lackmus noch nicht bemerkbar macht, noch nicht invertirend wirkt; da aber eine Anzahl der organischen Säuren stärker ist als Schwefligsäure, so ist es denkbar, dass gewisse Mengen von Schwefligsäure dann im freien Zustande vorhanden sind und diese können dann invertirend wirken, wenn sie in Schwefelsäure übergehen. Die Anwendung der doppelt schwefligsauren Thonerde erscheint nicht rathsam, weil die frei werdende Thonerde im freien Alkali löslich ist und dadurch zum Melassebildner wird. Ausserdem filtrirt sie schlecht.

Nach B e r g m a n n arbeitet man ohne Knochenkohle zwar wesentlich billiger und bequemer; man erhält aber erheblich geringere Zucker- ausbeute. Während S c h i r m e r ohne Knochenkohle aus der Füllmasse von 84,3 Proc. Polarisation, 76,97 Proc. Zucker von 94,8 bezieh. 90 Proc. Polarisation gewonnen hat, ergab der Betrieb der Zuckerfabrik Dahmen:

	1883/84	1884/85
Angewendete Knochenkohle	14,57 Proc.	12,28 Proc.
Polarisation der Füllmasse .	87,33	87,35
Quotient der Füllmasse . .	92,97	91,70
Zucker aus der Füllmasse:		
1. Produkt = 75,05 Proc. zu 94,43 Proc.		72,51 Proc. zu 94,6 Proc.
Nachprodukt = 10,79		12,45
	85,84 Proc. Zucker	84,96 Proc. Zucker
Dies sind bei Anwendung von Knochenkohle:		
	8,87 Proc. Zucker	7,99 Proc. Zucker
aus der Füllmasse mehr, als S c h i r m e r ohne Knochenkohle bei einer Ersparniss von etwa 6 Pf. für 100 Kilogr. Rüben an Betriebskosten erzielt.		

D r e n k m a n n betont den verhältnissmässig geringen Werth der Schwefligsäure als Saftreinigungsmittel. Er betrachtet die Saturation als eine Filtration mit schwimmenden Filtern. Vergleichende Untersuchungen mit Schlämmen einer dritten Saturation, welche gleichzeitig mit einer Einrichtung für Kohlensäure-Entwicklung und für Ausgabe von Schweflig-

säure beschickt war, stellten fest, dass die Saturation mit Schwefligsäure einen Scheideschlamm gibt, welcher ausserordentlich viel weniger Nichtzuckerstoffe des Saftes beherbergt, viel weniger Stickstoff haltige Verbindungen, viel weniger organische Säuren, welche an Kalk zu binden sind. Der geringen Wirkung der Schwefligsäure als Saftreinigungsmittel entsprechend sind die Melassen reich an organischen Nichtzuckerstoffen, welche bei der Saturation nicht beseitigt sind. Als Reinigungsverfahren ist daher die Saturation mit Schwefligsäure durchaus hinter der mit Kohlensäure zurückzustellen. Die Behauptung, dass die mit Schwefligsäure gearbeiteten Zucker keine Schwefelverbindungen aufnehmen, ist nicht haltbar, da die Knochenkohle der Raffinerien, welche viel geschwefelten Zucker zu verarbeiten haben, unterschweifligsauren Kalk aufnimmt ¹⁾.

F. E. Bercht ²⁾ hat in der Raffinerie Roswadze üble Erfahrungen mit Rohzucker gemacht, welcher mit Hilfe von Schwefligsäure hergestellt war. Derselbe enthielt zwar keine Schwefligsäure und nicht mehr als 0,2 Proc. Invertzucker, aber auffallend viel organischen Nichtzucker:

Zucker	95,80
Salze	1,08
Organischer Nichtzucker . .	1,62
Wasser	1,50

Die Zucker hatten eine bestechend helle Farbe. Aber schon beim Einschmelzen ergab es sich, dass die aufgekochte Lösung ebenso dunkel wurde als die von dunkleren Zuckern. Die weitere Behandlung bis zur Fertigstellung der Brode zeigte keinen bemerkenswerthen Nachtheil; dieser wird erst bei den Nachprodukten bemerkbar, steigert sich und tritt bei der Melasse ganz entschieden hervor. Man war nicht im Stande, die Schwefelzucker allein zu verarbeiten, um danach den unzweifelhaft entstehenden Verlust der Ausbeute genau feststellen zu können. Bei dem vierten Produkt wurde eine geringere Ausbeute ermittelt. Bei der Melasse traten dann aber die schwerwiegendsten Nachtheile deutlich zu Tage. Die Zuckerausbeute des letzten Produktes schien zwar ziemlich normal, der Zucker selbst war gut krystallisirt und gesund; aber die Melasse war so schäumig, dass sie schon dieserhalb fast unverkäuflich war. Nach angestellten Versuchen hatte sich die schäumige Masse erst nach 2 bis 3 Monaten zum grösseren Theile verloren und das Volumen war auf etwa $\frac{3}{4}$ zurückgegangen. Der dann noch zurückgebliebene Schaum war nicht zu beseitigen. Die Verwendung von sogen. geschwefeltem Zucker in den Raffinerien erfordert daher Vorsicht.

E. Bohlig in Eisenach (D. R. P. Nr. 30 750) empfiehlt, den saturirten Rübensaft — statt über Knochenkohle — durch Cylinder zu leiten, welche mit einem geglühten Gemische von Magnesia und Sägespänen gefüllt sind.

1) Vgl. Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 171.

2) Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 974.

Die Société nouvelle des Raffineries de sucre de St. Louis in Marseille (Oesterr. P. v. 18. Aug. 1885) will die Zuckersäfte durch Zusatz von Zinnsalzen reinigen. Die Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt und mit einer Base neutralisirt, so dass Zinnoxid ausfällt. Bei Verwendung von Zinnchlorür und Kalkmilch bleibt dann allerdings Chlorcalcium in Lösung. Soll kein neues Salz in der gereinigten Flüssigkeit bleiben, so kann man das in Wasser unlösliche, durch Fällung gewonnene Zinnoxid benutzen. Das Verfahren beschränkt sich dann auf das Sieden der mit Zinnoxidul versetzten Flüssigkeit durch einige Minuten und folgendes Filtriren. Man kann auch Zindioxyd anwenden. Besser ist aber, wenn man das Zinnoxid in dem zu reinigenden Zuckersafte selbst herausfällt. Unter den billigen Zinnsalzen, deren Säure mit einer leicht anzuwendenden Base ein unlösliches Salz zu geben vermag, wurde namentlich das schwefelsaure Zinnoxidul gewählt.

Kleemann¹⁾ hat gefunden, dass gepulverte Braunkohle zum Reinigen von Zuckerlösungen geeignet ist. Nach seinen Angaben werden die Lösungen dadurch von allen schleimigen, gummiartigen, trübenden Beimengungen befreit, klar, entfärbt und erhalten einen angenehmen Geschmack. Es ist zu beachten, dass die Kohle nicht unmittelbar mit Dampf in Berührung gebracht und das Absüssen mit Wasser ausgeführt wird, welches nicht wärmer als 50° ist. Die Benutzung gekörnter Kohle weist auch gute Erfolge auf, erreicht aber nicht diejenigen der fein gemahlenen. Eine künstliche Trocknung darf nicht stattfinden. Hiernach gestaltet sich das Verfahren sehr einfach: Man bringt in Raffinerien bei geschlossenen Dampfschlangen in den Lösepfannen die Kohle mit dem Zucker in diese Pfanne, bei offenen Dampfschlangen erst, nachdem die Auflösung und das Aufkochen bewirkt ist. Kalk kann nach wie vor zugesetzt werden; nur ist zu berücksichtigen, dass die Kohle einen Theil desselben absorbirt. Das so erhaltene Saft- und Kohlengemisch wird durch eine Pumpe in Filterpressen befördert und so der gereinigte Saft gewonnen. Druckgefäße (Montejus) dürfen nicht in Verwendung kommen. Die Kräfte der Braun- und Knochenkohle ergänzen sich gewissermaassen, d. h. es gibt Farbstoffe, welche durch Knochenkohle nicht, und solche, welche durch Braunkohle nicht entfernt werden. Dagegen werden sämtliche vorkommende Farbstoffe beseitigt, sobald die betreffende Flüssigkeit zuerst mit Braunkohle und darauf mit einer sehr geringen Menge Knochenkohle behandelt wird. — Soll nur eine Klärung stattfinden, so genügen 5 bis 10 Proc. vom Zucker, wobei eine Entfärbung von 50 bis 75 Proc. bewirkt wird, je nach der Beschaffenheit des Rohzuckers. Soll aber eine weitergehende Reinigung der Säfte erreicht werden, so muss mehr Kohle zur Verwendung gelangen und ist bei Rübenzucker im Allgemeinen eine gleiche Wirkung zu erzielen als durch Knochenkohle. Erfolg hat die Braunkohle bei der Verarbeitung schlei-

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 369.

miger Massen, wie beispielsweise des sogen. Raffinerieschlammes, aufzuweisen. Während derselbe allein nur sehr langsam durch Beutel abtropfen lässt er sich mit Braunkohle vermischt sehr leicht in Filterpressen verarbeiten, bildet feste Kuchen und wäscht sich bis zur Erschöpfung leicht aus. Hierbei ist erforderlich, dass Pumpe und Filterpresse entsprechend eingerichtet sind. Eine hervorragende Wirkung hat das Braunkohleverfahren bei der Verarbeitung von Rüben auf Speisesaft oder Speisesyrup wie durch den Betrieb eines ganzen Jahres festgestellt ist. Der dabei erzielte Syrup ist vollständig frei vom Rübengeschmacke und kommt dem Colonialsyrupe vollständig gleich (vgl. J. 1884. 781).

Bodenbender¹⁾ zeigt, dass die Filtration über Knochenkohle verschiedene Vorzüge vor der sogen. Kiesfiltration hat.

Nach Versuchen von O. Moszenk²⁾ wächst die Aufnahmefähigkeit der Knochenkohle für Farbstoffe u. dgl. mit zunehmender Temperatur (vgl. Knochenverarbeitung).

Landolt³⁾ untersuchte die Wirkungen elektrischer Ströme auf Zuckerlösungen. Als der Strom einer Säule von 12 Grove'schen Elementen durch eine auf 100° erwärmte Raffinadelösung geleitet wurde, zeigte die Flüssigkeit schon nach 30 Minuten das Vermögen Kupfervitriol zu reduciren, und nach einer Stunde hatte sie diese Eigenschaft in sehr starkem Grade erlangt; zugleich war sie schwach sauer geworden. Am wahrscheinlichsten ist es, dass das Reductionsvermögen von Invertzucker herrührt, welcher dadurch entstanden sein kann, da am positiven Pole Oxydation einer kleinen Menge Rohrzucker zu Zuckersäure oder einer anderen organischen Säure stattfindet, welche dann auf den übrigen Zucker invertirend einwirkt. Reine Zuckerlösungen leiten sehr schlecht. Dies ist einerseits von Vorthail, indem sie die Veränderung des Zuckers hindert, während die leichter leitenden Nichtzuckerstoffe, wie die anorganischen und organischen Salze durch den Strom zersetzt werden können. Andererseits hat dieselbe den Nachtheil, dass, um die letzteren Wirkungen in rascher Weise zu erzielen, entweder starke Ströme oder verdünnte Lösungen angewendet werden müssen, wodurch die Kosten des Verfahrens sich erhöhen. Die Zersetzung der Nichtzuckerbestandtheile lässt sich schneller erreichen, wenn man die Flüssigkeit erwärmt. Hierbei tritt jedoch der Uebelstand auf, dass eine stärkere Bildung von Invertzucker vor sich geht (vgl. J. 1868. 481).

Das Verfahren von Despeissis (vgl. J. 1884. 1329) ist kürzlich von A. van Hennekeler geprüft worden. Nach seinen Mittheilungen im Algemeen Handelsblad te Amsterdam vom 15. April d. J. standen in den mit Zuckerlösungen gefüllten Gefässen poröse Thonzellen, welche die negative Elektrode enthielten. Durch die Elektrolyse wurde die Flüssigkeit in der Thonzelle alkalisch, die ausserhalb um den positiven Pol

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 179.

2) Archiv f. Physiol. 1885 S. 275.

3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 503.

findliche sauer. Die Analyse der ursprünglichen Substanz sowie der nach Beendigung des Versuches entstandenen Produkte führte zu nachstehenden Ergebnissen:

Sorte	Lösung	Sp. G. bei 15°	Asche Proc.	Polarisa- tion Proc.	Glykose Proc.	Handels- Rende- ment
Java- zucker	Ursprüngliche	1,0592	0,36	94,4	2,52	90,08
	Alkalische	1,0542	0,95	92,1	2,05	85,30
	Saure	1,0603	0,27	95,2	2,66	91,19
Rüben- zucker	Ursprüngliche	1,0599	1,04	95,8	0,00	90,60
	Alkalische	1,0572	3,56	89,2	0,00	71,40
	Saure	1,0617	0,45	96,4	0,45	93,70
Bastard- zucker	Ursprüngliche	1,0621	0,91	83,9	6,97	72,38
	Alkalische	1,0634	2,05	87,8	5,95	71,60
	Saure	1,0612	0,79	86,4	7,75	74,70

Somit sind die Aschenbestandtheile vom positiven Pole zum negativen gewandert. Der Rohrzuckergehalt hat sich am positiven Pole vermehrt. Landolt's Versuche, ob sich durch Elektrizität eine Zersetzung der Farbstoffe in den Zuckersäften erzielen lässt, fielen ungünstig aus; denn es trat bei einstündigem Durchleiten des Stromes von 12 Grove'schen Elementen durch Melasselösung, welche in einer kleinen U-förmigen Glasröhre enthalten war, keine merkliche Farbenveränderung im positiven Schenkel auf. Dagegen war dies wohl der Fall, wenn man der Flüssigkeit etwas Kaliumchlorat oder Salpeter zusetzte; allein es dürfte in diesem Falle neben der Zerstörung des Farbstoffes auch Oxydation einer erheblichen Menge Zucker vor sich gehen. Der am negativen Pole frei werdende Wasserstoff brachte ebenfalls nicht die mindeste Entfärbung der Flüssigkeit hervor.

Görz hat nachträglich gefunden, dass die Elektrizität, welche erforderlich war, um nach seinem Verfahren Melasse zum Krystallisiren zu bringen, etwa 20 Mal soviel kostete, als der Zucker werth war (vgl. J. 1884. 1330).

Filterpressen wurden angegeben von F. Kircher in Grünstadt (*D. R. P. Nr. 30 032), — J. Kroog in Halle (*D. R. P. Nr. 30 921), — J. Cizek¹⁾ und Quarez²⁾.

C. Scherer in Langen³⁾ (*D. R. P. Nr. 29 760) will die Filtersäcke in Zuckerfabriken u. dgl. mit einem Mantel aus Drahtgeflecht umgeben, um auch hohen Druck anwenden zu können.

F. Hallström in Nienburg a. d. S. (*D. R. P. Nr. 29 538) empfiehlt, den kupfernen Heizschlangen in Vacuumapparaten vom Eingange zum Ausgange einen sich von 120 auf 50 Millim. allmählich vermindern-

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 10 S. *57.

2) Dingl. polyt. Journ. 258 S. *441.

3) Dingl. polyt. Journ. 256 S. *503.

den Durchmesser zu geben, um die Heizflächen und die Wärme des Dampfes besser auszunutzen.

J. Weigl¹⁾ wählt für liegende Verdampfapparate hufeisenförmige Röhren, welche sich leicht und zuverlässig abdichten lassen sollen. Der Heizkasten ist, wie aus Fig. 222 u. 223 ersichtlich, durch zwei feste Scheidewände in drei grössere Kammern getheilt. Jede dieser Kammern ist wieder durch je eine abgeschraubte, abnehmbare Scheide-

Fig. 222.

Fig. 223.

wand in zwei kleinere Kammern getheilt, wovon die eine die Eintritts- die andere die Austrittskammer für den durch die Rohre strömenden Dampf bildet. An den nach innen einspringenden Flanschen des Heizkastens sind die schmiedeeisernen Rohrböden befestigt und in diesen die zahlreichen, hufeisenförmig gebogenen und reihenweise zu Systemen an einander gereihten Heizrohre von kleinem Durchmesser eingefügt. Der Dampf tritt durch zwei entsprechend grosse Dampfventile zu beiden Seiten des Apparates gleichzeitig in die zwei äussersten Dampfkammern *a* durchströmt die Heizrohre und gelangt durch dieselben in die Nachkammern *b*, sammelt sich in diesen und tritt von beiden Seiten durch die in den beiden festen Trennungswänden angebrachten Oeffnungen in die Kammer *c* des mittleren Heizsystemes, um von da, die Heizrohre durchströmend, in die Kammer *d* zu gelangen und durch passende Vorkehrungen als Condensationswasser abgeführt zu werden. Die in dem Apparat eingeführten Dämpfe können in den einzelnen Heizsystemen auch ganz getrennt zur Verwendung gelangen und ist hierzu nur die

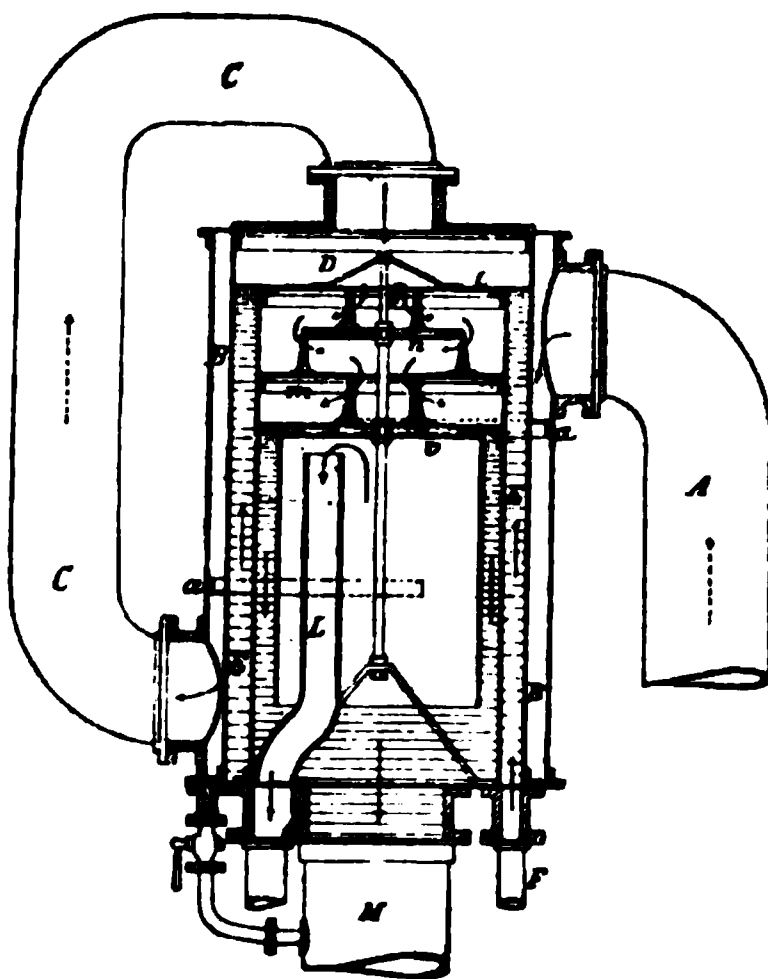
1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. *253.

Einschaltung einer abnehmbaren Trennungswand in der Kammer *c* erforderlich, aber die Weglassung der Verbindung zwischen den Kammern *b* mit der Kammer *c*, für welchen Fall dann drei ganz getrennte Heizsysteme entstehen. — Um in dem Apparate einen gleichmässigen und wirksamen Kreislauf des Saftes zu erzielen und gleichzeitig um den bei allen grösseren Anlagen erforderlichen direkten Dampf getrennt zur Verwendung zu bringen, sind dem ersten Körper 4 sogen. Circulationscylinder bekannter Construction angefügt. Dieselben stehen mit ihren Saftäumen mit dem Apparate in Verbindung, nehmen vom Boden desselben, aus einem grossen, gemeinschaftlichen Stutzen den Saft durch Verbindungsrohre ab und werfen denselben durch vier getrennte Eintrittsöffnungen in den Apparat zurück, wodurch eine sehr kräftige Strömung des Saftes hervorgerufen wird.

P. Hambruch in Berlin (*D. R. P. Nr. 30 491) will bei Verdampfapparaten die Luftverdünnung dadurch vergrössern, dass er eine Wasser entziehende Flüssigkeit zum Betriebe eines als Luftverdünnungspumpe wirkenden Strahlapparates verwendet¹⁾.

Bei dem Condensator von J. Halpaus in Ustie (*D. R. P. Nr. 30 529) geht der durch das Rohr *A* (Fig. 224) vom Verdampfapparate kommende Dampf zuerst durch das ringförmige Gefäss *B* so hindurch, dass derselbe in Folge der halbkreisförmig angebrachten Eckeisen *a* einen gewundenen Weg machen muss, um die ersten Kühlflächen, welche nach aussen Luftkühlung, nach innen Wasserkühlung haben, möglichst zu berühren. Hierauf geht der noch nicht verflüssigte Dampf durch das Rohr *C* in den oberen Theil des Gefässes *D* mit Einsatz *E*, wo sich der Dampf an der Wasserfläche *c* abkühlt. Das durch das Rohr *F* in das Gefäss *D* zuströmende Wasser läuft bei der Oeffnung *g* in einen Untersatz *n*, dann auf den ringförmigen Teller *m*, von da auf den oberen Boden des Einsatzes *v* und an dessen Aussenwänden gleichmässig herab. Da der Dampf diesen Weg mitzumachen gezwungen ist, bietet sich demselben eine grosse Kühlfläche dar. Schliesslich wird die in dem Dampfe enthalten gewesene Luft durch das Rohr *L* mittels

Fig. 224.



1) Dingl. polyt. Journ. 256 S. *506.

einer Luftpumpe abgesaugt; das zur Kühlung erforderliche Wasser dagegen läuft durch das Hauptrohr *M* ab.

W. Greiner in Berlin (*D. R. P. Nr. 32 014 u. 31 022) beschreibt eine Vorrichtung die Brüden niederschlagen; ferner verschiedene geformte Heizrohre.

Um die Wärme der Brüden nutzbar zu machen, führt L. Wüstenhagen in Hecklingen¹⁾ (*D. R. P. Nr. 30 388) die Brüde zunächst durch einen Oberflächencondensator, um in demselben mittels durchströmender Luft fast vollständig niedergeschlagen zu werden und an diese Luft den Haupttheil ihrer Wärme abzugeben. Der verbleibende Rest der Brüden geht zur Einspritzcondensation, um dort mittels des feinertheilten Einspritzwassers verflüssigt zu werden. Die so gewonnene warme Luft kann nur zur Trocknung beliebiger organischer oder anorganischer Substanzen, z. B. Rübenschnitzel, oder zum Heizen benutzt werden, je nachdem der Fabrikbetrieb, in welchem die betreffenden Verdampf- oder Vacuumapparate arbeiten, für dieselben Verwendung bietet.

C. Hanslin und G. Gutsche in Breslau (*D. R. P. Nr. 31 353) verwenden zum ununterbrochenen Abdampfen mittels Abdampf

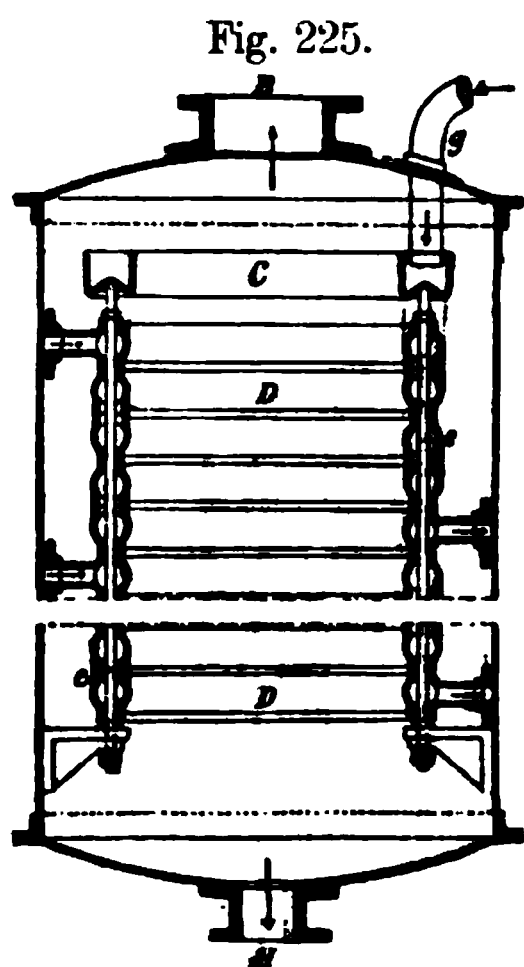


Fig. 225.

ein schmiedeisernes Gefäß, dessen Stutzen (Fig. 225) mit der Luftpumpe verbunden ist. Der Heizkörper *D* besteht aus Röhren, welche durch zwei Schrauben *e* so mit einander verbunden sind, dass der Dampf von entgegengesetzten Seiten abwechselnd von einem Heizringe in den folgenden gelangen kann. An der unteren Seite eines jeden Ringes ist ein kurzes cylindrisches Stück angelöthet, welches genau auf die obere Seite des nächstfolgenden Ringes passt und so den Heizkörper in einen inneren und einen äusseren wellenartig geformten Mantel theilt. Die zu verdampfende Flüssigkeit gelangt durch das Rohr *g* in die Vertheilungsrinne *C*, von hier durch die am Boden derselben angebrachten Oeffnungen auf den inneren und äusseren Mantel des Heizkörpers *D*, über welche sie herunterrieselt, indem sie dabei

von dem durch die Heizringe gehenden Abdampfe verdampft wird, und verlässt schliesslich durch den Stutzen *H* den Apparat.

Der Abdampfapparat von G. Hambruch in Berlin (*D. R. P. Nr. 30 916) enthält als Rieselfläche für die zu verdampfende Lösung in dichtem Spiralen aufgerollte Heizschlangen auf Schalen *a* und *b* (Fig. 226), welche an Stangen hängen. Die Windungen der Spiralen sind unter

1) Dingl. polyt. Journ. 258 S. *358 u. 360.

einander so verlöthet, dass die Flüssigkeit mit den Schalen selbst nicht in Berührung kommt. Die Lösung tritt durch Rohr *d* auf die obere Schale, wobei der an der rohrartigen Wand *f* angebrachte Rand eine gleichmässige Vertheilung der Flüssigkeit bewirkt. Die letztere rieselt über die Rohre *i* hinweg und fällt am äusseren Rande der oberen Schale *a* auf die unterhalb gelegene Schale *b* herab, an deren äusserem Rande eine Wand *g* angebracht ist, damit die Flüssigkeit nicht über den Rand der Schale *b* fliesst. Die Flüssigkeit fliesst nun nach dem inneren Rande der Schale *b* und dann auf eine darunter liegende Schale, wobei in gleicher Weise wie bei der obersten Schale der richtige Wege für die Flüssigkeit bestimmt wird u. s. w., um schliesslich in das Abflussrohr zu gelangen. Die Rohre *i* sind durch die Rohre *v* mit Einlassventilen *y* für den Heizdampf verbunden, während unten Rohre zum Wasserableiter *x* führen; das Rohr *B* geht zur Luftpumpe.

Bei dem Verdampfapparat von F. J. Müller in Prag (*D. R. P. Nr. 30 677) wird das Hauptgewicht darauf gelegt, dass die Flüssigkeit nur eine wenig Centimeter hohe Schicht bildet, wodurch die Verdampfung begünstigt werden soll ¹⁾.

Nach A. Rustenbach in Schöningen (*D. R. P. Nr. 32 234) wird der heisse Dünnsaft durch einen sogen. Colonnenverdampf-

Fig. 226.

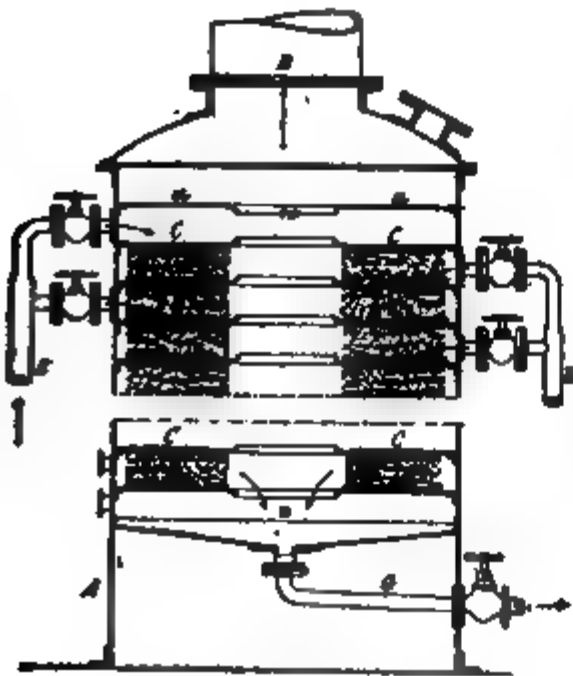


Fig. 227.

apparat geleitet, bevor er in den Dicksaftapparat gelangt. Zu diesem Zwecke enthält der durch das Brüdenrohr *B* (Fig. 227) mit dem Condensator des Dicksaftapparates verbundene Apparat *A* eine Anzahl Siebböden *C*, während der obere und der unterste Boden *a* nicht durchlöchert ist. Der heisse Saft wird mittels der Luftverdünnung durch die Röhren *E* auf die obersten Siebböden geleitet, tropft dann durch die kleinen

1) Dingl. polyt. Journ. 258 S. *360.

Löcher über alle darunter liegenden Böden bis in den untersten Raum, woraus er durch das Abzugrohr *G* in den Dicksaftkörper gelangt. Dabei bei dem Heruntertropfen des heissen Saftes entweichende Brüden- oder Wasserdampf gelangt in die Mitte des Apparates zur Oeffnung *c* und wird von dem Condensator durch das Brüdenrohr *B* angezogen, wobei der Saft sich entsprechend abkühlt.

W. Jarzymowski in Bogatoge, Russland (*D. R. P. Nr. 31 245) beabsichtigt, die abziehenden Heizgase vom Dampfkessel zur Verdampfen zu verwenden. Der Apparat wird so in den Rauchkanal eingebaut, dass man die vom Dampfkessel abziehenden Rauchgase durch das Heizrohrsystem streichen lassen kann.

Nach R. Rillieux in Paris (*D. R. P. Nr. 29 432) arbeitet der Condensator für die Brüden- und Dämpfe aus den Verdampfapparaten, welche erstere zur Beheizung anderer Apparate der Zuckerfabrik, z. B. der Vorwärmer für den Rübensaft, der Diffusionskörper und der Scheidepfanne gedient haben, da die Dämpfe bei derartiger Ausnutzung fast vollständig condensirt werden, ohne Einspritzung von Wasser, also lediglich mittels der Luftpumpe und des Barometer- oder Abfall-Rohres.

Auf die Verdampfapparate von J. Kasalovsky¹⁾ in Prag (*D. R. P. Nr. 31 046), — Burckhardt, J. Jelinek²⁾ und M. Melichar (*D. R. P. Nr. 29 303) möge verwiesen werden. — A. Marticke in Berlin (D. R. P. Nr. 30 415) will durch Einleiten von überhitztem Dampfe verdampfen.

Ein Schlamm aus dem Robert'schen Apparat einer Zuckerfabrik enthielt nach J. Cech³⁾:

7,50 Proc.	Wasser		
83,01	„	organ. Substanzen mit	73,4 Proc. Invertzucker
9,49	„	mineral.	„
		4,05	„ Kupferoxyd
		0,80	„ Kieselsäure
		1,55	„ Eisenoxyd und Thonerde
		2,74	„ kohlensauren Kalk
		0,15	„ kohlensaure Magnesia
			Spuren von Chlor und Schwefelsäure.

Die Masse war röthlichbraun und krümlig.

L. Wulff in Gadebusch (*D. R. P. Nr. 33 190) will Zuckersäfte in bewegten Apparaten krystallisiren lassen. — W. Reimann⁴⁾ ist mit dessen Ausführungen nicht einverstanden.

A. Pacas in Hatschein (*D. R. P. Nr. 33 164) beschreibt eine Füllmassemischmaschine.

Schleuderapparate werden beschrieben von M. Rotter in Berlin (*D. R. P. Nr. 30 381 und 32 450), — G. Fletcher in Derby (*D. R. P. Nr. 33 558), — Entleerungsvorrichtungen für dieselben von

1) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 15 S. *18.

2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. *391; 10 S. *69.

3) Organ des österr. Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 100.

4) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 1117.

E. Röttger in Braunschweig (*D. R. P. Nr. 33 850) und E. Furness in London (*D. R. P. Nr. 33 998)¹⁾.

Bei dem Schleuderapparate zum Trocknen von Zucker u. dgl. von D. Stewart in Glasgow (D. R. P. Nr. 30 235) hat die Trommel eine Vorrichtung, welche die zu schleudernden Stoffe während des Umlaufes ununterbrochen durch die Siebtrommel befördert (Fig. 228). Die Trommel T läuft am Vorderende in ein in L gelagertes Rohrstück r aus, welches mittels Stopfbüchse mit dem Speisetrichter S verbunden ist,

Fig. 228.

Während das hintere erweiterte Ende der Trommel mittels des Rades R und dessen verlängerter Nabe n im Lager L_1 umläuft. Der Antrieb erfolgt am Rade s . Innerhalb der Trommel T läuft mit mässig grösserer Geschwindigkeit eine zweite T_1 , von dem Rade s_1 angetrieben, um, welche auf dem Umfange und auf dem durch den Hals r von T gehenden Stück der Welle w Transportschnecken trägt. Diese befördern die im Speisetrichter durch eine Zackenwelle zerkleinerten (gemaischten) Stoffe (Zucker- und Syrup) stetig durch r in den Raum zwischen den beiden Trommeln und lassen den Zucker durch Oeffnungen in der Erweiterung E der äusseren Trommel aus. Die Auffangemäntel für Zucker und Syrup sind durch die Trennwand s_2 und die Flansche a getrennt. Die Verdrängung des Syrups aus dem Zucker wird durch die Luft, welche durch die Oeffnungen in der inneren Trommel dringt, oder wie sonst beim Decken durch Dampf, welcher durch die (hohle) Welle eingeleitet wird, vervollständigt.

Zur Gewinnung von weissem Zucker aus Rohzucker oder Rohzuckerfüllmassen wird nach C. Steffen in Wien und Racymäckers in Tirlemont (D. R. P. Nr. 31 486 und 33 284) Rohzucker systematisch mit reiner Zuckerlösung gewaschen. Man verwendet dazu passend eine Auslaugebatterie von mindestens 4 mit einander verbundenen Gefässen. Im allgemeinen arbeitet man in der bei

1) Neue Zeitschrift f. Rübenzuckerindustrie 15 S. *201.

dem Diffusionsprocesse bekannten Art, so dass über den ältesten, in Kreisprocesse sich befindenden Körper bzw. Rohzucker die reine, gesättigte Zuckerlösung eingeführt wird, während auf den neu eingeschütteten Körper der älteste Syrup gebracht wird und von hier zum Abziehen gelangt, wenn er genügend geringwerthig geworden ist. Gewöhnlich etwa 95 Proc. polarisirende Rohzucker geben nach dem 14. Gefäss Abzug schon geringe Melasse. Der älteste Körper der Batterie, dessen Zuckerkrystalle nun vollkommen rein sind, ist von reiner Zuckerlösung durchtränkt; bevor man zur Entleerung schreitet, wird dieser Körper noch abgesaugt, so dass etwa 6 bis 10 Proc. Wassergehalt dem Krystallbrei anhaftet. — Der aus der Batterie entleerte weisse Zuckerkrystallbrei gelangt nun entweder zum Einschmelzen und bekanntem Weiterverarbeiten auf feine Raffinade, oder er wird getrocknet und kommt als Krystallzucker oder auch als gemahlener Zucker in den Handel. Lässt man an dem vollkommen weissen Krystallbrei etwa 10 Proc. Feuchtigkeit anhaften und erwärmt denselben in einer Maische auf etwa 90°. wird er dünnflüssig wie Füllmasse. Diese Füllmasse kann nun in beliebige Formen ausgefüllt werden, wo man sie erstarren lässt. Man hält dann vollkommen geschlossene Füllmassen, die man vom anhaftenden Syrup, der hier eine reine Zuckerlösung ist, in Schleudern auf bekannte Weise befreit und auf Consumwaare verarbeitet. Will man diese Füllmassen feines Korn erzielen, so kann man den weissen Krystallbrei in Kollergängen, Walzenstuhlungen oder ähnlichen Vorrichtungen feinkörnig machen, bevor man zum Ausfällen der Füllmasse schreitet.

Um ohne wiederholtes Auskrystallisiren und Umkochen weissen Zucker zu erzielen, werden die Füllmassen zwecks Nachkrystallisation des noch krystallisirfähigen Syrups in geeigneten Apparaten getrocknet, wobei eine Temperatur von 110° zweckmässig nicht überschritten wird. Günstige Resultate geben Dampftrommeln, d. h. drehbare, cylindrische eiserne Gefässe mit Dampfmantel und Rührwerk im Innern, durch welche ein Luftstrom geleitet wird. Stark eingekochte Füllmassen können auch dadurch an der Luft getrocknet werden, dass man sie in flachen dünnen Schichten ausfüllt und häufig umwendet. Die so getrockneten, noch etwa 3 Proc. Wasser enthaltenden Füllmassen werden in Desintegratoren oder ähnlichen geeigneten Vorrichtungen von allen Knollen oder Klumpenbildungen befreit oder gesiebt und entweder trocken in die bei dem Verfahren der Gewinnung von weissem Zucker aus Rohzucker verwendete Auslagevorrichtung gebracht oder aber vorher mit dem ältesten Syrup derselben innig eingemaischt, wobei zu bemerken ist, dass bei guter Maischvorrichtung das Zerschlagen der Knollen oder das Sieben der getrockneten Füllmassen wegfallen kann. Die Auslaugung der Füllmassen geschieht durch eine wässerige gesättigte Zuckerlösung, die besonders hergestellt oder innerhalb der Auslagevorrichtung dadurch erzeugt werden kann, dass man dem ältesten im Apparat befindlichen Krystallbrei, der schon nahezu rein ist, so viel reines Wasser zuführt, dass sich die entsprechende Menge gesättigter Zuckerlösung bilden kann.

Um Raffinerieklärsel durch Filterpressen filtriren zu können fügt C. Casamajor (Am. P. 270 634) etwas Sägespäne hinzu ¹⁾.

Zur Herstellung von Zuckerplatten und Streifen erhält nach A. Fesca in Berlin die durch das sogen. Grünschleudern vom Syrup befreite Füllmasse eine Vordeckung in der Ruhe mittels eines aus Krümelzucker und Wasser oder Deckklärsel bereiteten Zuckerbreies („Kasch“). Dieser gibt an die Füllmasse Deckflüssigkeit ab und dient nachher beim Fertigdecken in der Schleuder, indem er zu einer schwammigen Masse erstarrt, als vertheilendes Mittel für die Deckflüssigkeit. Die Zuckerformen besitzen an der der Mitte der Schleuder zugewendeten Seite einen grossen Vorraum zur Aufnahme des Zuckerbreies und bestehen aus zickzack- oder U-förmigen Platten, welche durch Aufreihen auf vier Schraubenbolzen zusammengehalten werden (D. R. P.).

H. Tietz in Braunschweig (D. R. P. Nr. 31 243) beschreibt die Herstellung von Zuckerplatten mittels der Schleuder, — F. Napravil die Erzeugung von Stangenzucker, — E. Düring in Itzehoe (D. R. P. Nr. 33 666) eine Maschine zum Ritzen von Zuckerscheiben.

Nach E. O. v. Lippmann ²⁾ werden in einer Zuckerraffinerie grössere Mengen gemahlener Raffinade mittels einer sogen. Excelsiormühle hergestellt und in einer Siebtrommel nach den verschiedenen Körnungen sortirt; die gröberen Sorten gelangen, sobald die Säcke fertig gefüllt sind, in das Zuckermagazin, während der feine Staub (Puder), welcher besonders beim Mahlen feinerer Körnungen in grösserer Menge entsteht und nur selten in einer Gesamtmenge mit Vortheil verkäuflich ist, durch ein Becherwerk in ein höheres Stockwerk gehoben wird und daselbst anderweitige Verwendung zu Fabrikationszwecken findet. Behufs einer Ausbesserung war die hölzerne Verkleidung dieses Aufzuges losgenommen und vorerst noch nicht wieder eingesetzt worden, so dass der ganze Raum in eine dichte Wolke feinsten Staubes gehüllt war, der sich selbst während der kurzen Arbeitsstillstände nur langsam und unvollkommen zu Boden setzte. Als nun gegen Abend bei vollem Betriebe die dem Aufzuge zunächst liegende Gasflamme von dem hierzu beauftragten Lampenputzer wie gewöhnlich (mittels einer kleinen tragbaren Lampe) angezündet wurde, entstand im selben Augenblicke eine heftige Explosion, welche die Fenster zertrümmerte, an Decke und Fussboden erhebliche Zerstörung anrichtete und die Arbeiter, welche übrigens nur an Haut und Haaren versengt wurden, zu Boden warf (vgl. J. 1881. 564).

E. O. v. Lippmann ³⁾ bespricht die sogenannten unbestimmbaren Verluste der Raffineriearbeit. Die bisher darüber vorliegenden wenigen Zahlen sind nicht unmittelbar vergleichbar, da sie in verschiedenster Weise berechnet sind. Lippmann fand bereits früher, dass der Verlust von 2,49 Proc. nur zum geringen Theile nachweisbar

1) Sugar cane Nr. 178.

2) Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 1214.

3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 407.

war (J. 1881. 647). Es wird nun entweder angenommen, im Rohzucker seien polarisirende Substanzen enthalten, welche kein Zucker sind, und daher auch nicht als solcher gewonnen werden können, oder man behauptet, die fraglichen Zuckerverluste seien mechanischer Natur, und entstünden durch Verspritzen, Verschütten u. dgl. Was nun die fremden hochpolarisirenden Stoffe anbelangt, so wird man, bevor solche nicht, wie z. B. in den Produkten der Melasseentzuckerung, wirklich nachgewiesen sind, deren allgemeines Vorkommen mit Recht bezweifeln dürfen, umso mehr als sie sich auch nicht in den Raffineriemelassen angehäuft finden (vgl. S. 736), demnach geradezu eine völlige Zerstörung derselben während des Betriebes vorausgesetzt werden müsste; dass aber solche bedeutende Zuckermengen, — denn in einer Raffinerie mittlerer Grösse von z. B. 30 Proc. Leistungsfähigkeit, betragen 2 Proc. 600 Kilogramm Zucker täglich — unbemerkt verschüttet und verspritzt werden sollten, und zwar ganz regelmässig, kann man gleichfalls nicht annehmen, und widerspricht dies allen praktischen Erfahrungen. — Die Raffinationsversuche in Cöln¹⁾ ergeben wenig Brauchbares, die in Charlottenburg haben auch wenig zur Klärung der Frage beigetragen und werden von Lippmann entsprechend umgerechnet wiedergegeben. Er berichtet dann über folgende eigene Versuche:

Bezeichnung	Masse	Zucker	Wasser	Asche	Org.	Zucker	Wasser	Asche
	Kgr.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Kgr.	Kgr.	Kgr.
182 Sack Rohzucker	18 200	96,00	1,70	0,99	1,31	17472,0	309,4	180,2
Kandisfüllmasse . .	111 546	79,80	18,80	0,60	0,80	89013,7	20970,6	669,3
Raffinade, nett . .	28 623	96,94	3,00	0,04	0,02	27752,0	858,8	11,5
dgl. mit 3 Decken	36 192	92,49	6,51	0,54	0,46	33474,0	2356,1	195,4
dgl. grün . . .	24 349	85,80	11,80	1,30	1,10	20891,4	2873,3	316,5
Zucker in den Rinnen u. s. w. . .	3 500	93,20	5,12	0,66	1,02	3262,0	179,2	23,1
Melis, nett . . .	8 591	95,40	4,18	0,28	0,14	8195,8	359,2	24,0
dgl. mit 3 Decken	15 686	89,65	6,59	1,97	1,79	14062,5	1033,7	309,0
dgl. grün . . .	8 131	85,80	8,20	3,10	2,90	6976,4	666,7	252,0
Farine	10 000	92,70	1,90	2,90	2,50	9270,0	190,0	290,0
Lomps I., nett . .	29 348	93,10	4,20	1,30	1,40	27323,0	1232,6	381,5
dgl. grün . . .	29 218	81,60	10,50	4,10	3,80	23841,9	3067,9	1197,9
Lomps II., nett . .	20 483	87,70	5,30	2,90	4,10	17963,6	1085,9	594,0
dgl. grün . . .	26 730	75,60	13,90	5,20	5,30	20207,9	3715,5	1390,0
Bastermasse . . .	66 735	65,80	12,50	8,90	12,80	43911,6	8341,9	5939,4
Osmosemasse . . .	91 575	58,90	11,40	12,00	17,70	53937,7	10439,5	10989,0
Deckkläre	47 560	68,20	31,40	0,20	0,20	32435,9	14933,9	95,1
Meliskläre	96 090	54,30	43,40	1,02	1,28	52176,9	41703,0	980,1
Schleudersyrup . .	43 946	64,80	27,90	3,67	3,63	28477,0	12260,9	1612,8
Syrup von Lomps I.	14 050	62,80	26,20	5,44	5,56	8823,4	3681,1	764,3
dgl. dgl. II.	17 820	61,60	22,30	8,45	7,65	10977,1	3973,9	1505,3
dgl. Bastern . .	7 807	47,30	24,50	14,66	13,54	3692,7	1912,7	1144,5
Zusammen	756 185					554138,5	136145,5	28865,4

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1867 S. 157.

Zu Beginn einer bestimmten Arbeitsperiode wurde eine Aufnahme sämtlicher in Betrieb befindlicher Massen vorgenommen, und lieferte deren chemische Untersuchung vorstehende Ergebnisse.

Während der Dauer des Versuches gelangten zum Einwurfe 3 797 250 Kilogramm Rohzucker, der im (geometrischen) Durchschnitte 95,98 Proc. Zucker, 1,82 Proc. Wasser, 1,07 Proc. Asche und 1,13 Proc. Organisches enthielt; am Tage der Beendigung des Versuches fand abermals eine Inventur statt, die nachstehendes Resultat ergab:

Bezeichnung	Masse	Zucker	Wasser	Asche	Org.	Zucker	Wasser	Asche	Org.
	Kgr.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Kgr.	Kgr.	Kgr.	Kgr.
562 Sack Rohzucker ¹⁾	56 200	96,10	2,00	0,84	1,06	54008,2	1124,0	472,1	595,7
Kandisfüllmasse . . .	119 787	82,50	16,20	0,50	0,80	98824,3	19405,5	598,9	958,3
Raffinade mit 3 Decken	64 967	93,00	5,30	0,61	0,59	60419,3	3768,1	396,3	383,3
dgl. grün . . .	24 092	86,80	10,30	2,00	0,90	20911,9	2481,5	481,8	216,8
Melis mit 3 Decken . .	6 090	90,10	6,15	1,88	1,87	5487,1	374,5	114,5	113,9
dgl. grün . . .	7 519	84,90	7,85	4,12	3,13	6383,6	590,2	309,8	235,4
Zucker in den Rin-									
nen u. s. w. . . .	3 500	93,20	5,12	0,66	1,02	3262,0	179,2	23,1	35,7
Farine	29 925	92,20	2,40	2,60	2,80	27590,9	718,2	778,0	837,9
Lomps I., nett . . .	25 245	93,00	3,60	1,40	2,00	23477,9	908,8	353,4	504,9
dgl. grün . . .	8 155	79,00	14,40	4,30	2,30	6442,4	1174,3	350,9	187,4
Lomps II., nett . . .	24 300	88,80	4,60	3,50	3,10	21578,4	1117,8	850,5	753,3
dgl. grün . . .	49 167	72,00	15,90	6,80	5,30	35400,2	7817,6	3343,3	2605,9
Bastermasse . . .	60 210	69,60	11,20	9,60	9,60	41905,5	6743,5	5780,5	5780,5
Osmosemasse . . .	92 520	63,40	14,00	9,90	12,70	58657,7	12952,8	9159,5	11750,0
Deckkläre	45 426	67,60	32,20	0,10	0,10	30708,0	14627,2	45,4	45,4
Kandiskläre	17 867	57,20	42,10	0,35	0,35	10219,9	7522,0	62,6	62,5
Meliskläre	100 411	52,90	44,90	1,12	1,08	53117,4	45084,5	1124,6	1084,5
Schleudersyrup . . .	28 834	65,30	27,40	4,30	3,00	18828,6	7900,4	1240,0	865,0
Syrup von Lomps I. .	14 364	62,10	22,80	5,90	9,20	8920,0	3275,0	847,5	1321,5
dgl. do. II. . .	20 046	61,90	21,30	7,10	9,70	12408,5	4270,0	1423,2	1944,3
Verkaufssyrup . . .	7 434	56,40	11,20	11,10	21,30	4192,8	832,6	825,2	1583,4
Zusammen	806 059					602744,6	142867,7	28581,1	31865,6

Die stattgehabte Massenbewegung ergibt sich aus folgender Aufstellung:

	Masse	Zucker	Wasser	Asche	Org.	Zucker	Wasser	Asche	Org.
	Kgr.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Kgr.	Kgr.	Kgr.	Kgr.
Zu Beginn des									
Vers. vorh.	756 185	—	—	—	—	554138,5	136145,5	28865,4	37035,6
Während des									
Versuches									
eingeworfen	3 797 250	95,98	1,82	1,07	1,13	3644600,5	69110,0	40630,6	42908,9
Summe hierv.	4 553 435	—	—	—	—	4198739,0	205255,5	69496,0	79944,5
Zu Ende des									
Vers. vorh.	806 059	—	—	—	—	602744,6	142867,7	28581,1	31865,6
Differenz hierv.									
= Ausgang	3 747 376	—	—	—	—	3595994,4	62387,8	40914,9	48078,9

1) Dieser Rohzucker ist in dem der Raffinerie belasteten Einwurfe mit enthalten.

Zieht man vom Ausgange den Verkauf ab, und zwar unter Abrechnung des Verpackungsmaterials, so erhält man als Differenz den Verlust:

Bezeichnung der verkauften Waare		Gewicht	Zucker	Wasser	Asche	Org.	Zucker	Wasser	Asche
Verpackung abgerechnet	Kandis . . .	Kgr. 548 902	Proc. 99,97	—	0,02	0,01	548787,3	—	109,8
	Raffinade . . .	1 683 496	99,96	—	0,03	0,01	1682822,2	—	504,9
	Würfel . . .	676 050	99,96	—	0,03	0,01	675779,6	—	202,8
	Melis I. . . .	287 480	99,50	—	0,80	0,20	286242,8	—	712,3
	Melis II. . . .	158 310	99,85	—	0,08	0,07	158072,6	—	126,6
	Farine . . .	75 900	92,50	1,82	2,78	2,90	70207,5	1381,4	2110,0
	Melasse . . .	184 268	54,70	17,40	12,97	14,93	100794,6	32062,6	23899,6
	Einged. Osmosewasser . . .	41 721	39,00	11,20	24,20	25,60	16271,2	4672,7	10096,5
	Zusammen	3 606 077	—	—	—	—	3488928,4	38116,7	37762,5
	Der Ausgang betrug	3 747 376	—	—	—	—	3595994,4	62387,8	40914,9
Ausgang — Verkauf = Verlust . . .		141 299	—	—	—	—	107066,0	24271,1	3152,4

Wie ersichtlich, beträgt der Massenverlust 3,72 Proc., der Zucker verlust 2,82 Proc. vom Gewichte des Einwurfes; nachgewiesen ist folgender Theil des Letzteren:

	Gewicht in Kilogramm.		Zucker in Kilogramm.
Kalkschlamm von der Scheidung 4440 Centim. Absüsswasser von 888 Filtern	59 175	je 1,65 Proc. Zucker =	976,4
Knochenkohle, 888 Filter je 5000 Kilogramm.	4 440 000	je 0,34 „ „ =	1509,6
1/2 Proc. Verstaubung beim Mahlen von 599 940 Kilogramm. . .	4 440 000	je 0,32 „ „ =	1420,8
	299,7	je 100 „ „ =	299,7
			3326,5

Es sind demnach auch hier nur 31,08 Proc. des Zuckerverlustes nachgewiesen worden, während der Rest von 68,92 Proc., entsprechend 1,94 Proc. vom Einwurfsgewichte, im Betrage von 73 785,9 Kilogramm den „unbestimmbaren“ Verlust vorstellt. Die Frage, wie das scheinbar spurlose Verschwinden, und wie der Verbleib solcher beträchtlichen Zuckermengen, in unzweideutiger Weise zu erklären sei, erklärt sich sobald man, anstatt sich, wie dies bisher allgemein und ausschliesslich geschah, nur mit dem Verluste an Zucker zu beschäftigen, auch die Mengen des Nichtzuckers in Betracht zieht, welche aus dem Betriebe ausgeführt werden. Es hat dies allerdings insofern seine Schwierigkeit, als die Bestimmungsmethoden für organische Substanzen un-

kommen sind, indem die Menge dieser Stoffe in der Regel nur indirekt, jedenfalls aber direkt nicht auf zuverlässige Weise festgestellt werden kann; besonders gilt dies für die so wichtige Untersuchung der gebrauchten Knochenkohle, und dürfte es zur Zeit kaum möglich sein, hierbei ein für jeden einzelnen Fall genaues Verfahren vorzuschlagen. Da aber eine längere Versuchsreihe erwiesen hat, dass das vorsichtige Glühen einer gewogenen Menge Kohle bei Luftabschluss (neben gleichzeitiger Wasserbestimmung) Resultate ergibt, die im Allgemeinen gut mit denjenigen übereinstimmen, welche man durch allmähliches Ausziehen mit einer bekannten Menge reiner Natronlauge und Wasser, Eindampfen und Glühen, findet, oder die man durch Titration mit Kaliumpermanganat (unter Berechnung auf Essigsäure oder Oxalsäure) erhält, so ist, in Ermangelung eines Besseren, dieses allerdings rohe Verfahren beibehalten und vorausgesetzt worden, dass sich, bei Berechnung der Durchschnittsziffer aus einer grösseren Anzahl Beobachtungen, die vorhandenen Fehler zumeist ausgleichen würden. Die in der Knochenkohle schon vor dem Gebrauche enthaltene organische Substanz (0,35 bis 0,45 Proc.) wurde jedesmal in Abzug gebracht. — Die Bestimmung des nachgewiesenen Verlustes, unter Berücksichtigung des Nichtzuckers, gestaltet sich dann wie folgt:

Bezeichnung		Zucker	Wasser	Asche	Org.	Zucker	Wasser	Asche	Org.
	Kgr.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Kgr.	Kgr.	Kgr.	Kgr.
Kalkschlamm von der Scheidung . .	59 175	1,65	—	—	1,19	976,4	—	—	704,2
4440 Centim. Ab-süsswasser von 888 Filtern	4 440 000	0,34	—	0,07	0,15	15096,0	—	3108,0	6660,0
Knochenkohle, 888 Filter je 5000 Kgr.	4 440 000	0,32	—	—	1,83	14208,0	—	—	81252,0
1/2 Proc. Verstaubung von 599 940 Kgr.	2999,7	100	—	—	—	2999,7	—	—	—
Summe des nachgewiesenen Verlustes	—	—	—	—	—	33280,1	—	3108,0	88616,2
Der Gesamtverlust betrug	—	—	—	—	—	107066,0	—	3152,4	6809,5
Es ist daher nicht nachgewiesen . .	—	—	—	—	—	73785,9	—	44,4	—
Es ist zuviel nachgewiesen	—	—	—	—	—	—	—	—	81806,7

Est ergibt sich demnach aus dieser Zusammenstellung die überraschende Wahrnehmung, dass dem Minus an Zucker von 73 786 Kilogramm., ein Plus an organischer Substanz von 81 807 Kilogramm. gegenübersteht, mit anderen Worten, dass, während 73 786 Kilogramm. Zucker „unbestimmbar“ verloren gegangen sind, an organischer Substanz

81 807 Kilogrm. mehr den Betrieb verliessen, als in denselben überhaupt eingeführt waren, und daher vorhanden sein konnten. Es liegt nun nahe, diese beiden widerspruchsvollen Beobachtungen mit einander in Verbindung zu bringen und zu folgern, dass das Plus an organischer Substanz aus dem scheinbar verlorenen Zucker entstanden sei; dieser einfache Schluss ergibt ohne Weiteres und auf das Einfachste die Erklärung für das bisher so dunkle Gebiet der unbestimmbaren Verluste. Da nämlich der Zucker Wasser aufnehmen muss, um in organische Abkömmlinge überzugehen, so wird, falls obige Betrachtung richtig ist, zu erwarten stehen, dass das Plus an organischen Stoffen numerisch grösser sei, als das Minus an Zucker; dies ist auch, wie die angeführte Rechnung beweist, wirklich der Fall, indem 73 786 Kilogrm. Zucker 81 807 Kilogrm. organische Substanz ergeben haben; ja man kann aus diesen Ziffern selbst auf die Höhe der Wasseraufnahme zurückschliessen, da offenbar 73 786 Kilogrm. Zucker 8,021 Kilogrm. Wasser addirt haben, so dass auf 342 Th. Zucker (1 Mol.) 37,18 Th. Wasser (2,07 Mol.) entfallen, der Zucker also noch etwa 1 Mol. Wasser mehr aufgenommen hat, als er zum Uebergange in Invertzucker, nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$, bedarf. — Lippmann zieht daher den Schluss, dass es beim Raffiniren sogenannte unbestimmbare Zuckerverluste überhaupt nicht gibt; der Zucker verschwindet nicht, sondern wird im Laufe der Fabrikation zersetzt, und die Produkte jener Zersetzung finden wir als Plus an organischen Stoffen wieder. Wenn man also bisher an die Existenz nicht bestimmbarer Verluste zu glauben genöthigt war, so liegt dies ausschliesslich daran, dass man in falscher Richtung suchte; denn jener Theil des Zuckers, der sich zersetzt, also aufhört Zucker zu sein, und sich demnach der Aufsuchung durch das Polarisations-Instrument entzieht, konnte selbstverständlich durch blosse Untersuchungen auf Zucker, wie sie bisher allein vorgenommen wurden, nicht nachgewiesen werden. — Zweifellos sind die hier besprochenen Verhältnisse in gewissem Grade, auch bei der Rübenzuckerfabrikation in Betracht zu ziehen, und dürfte auch dort ein Theil der Verluste auf dieselben zurückzuführen sein. — Es fällt auf, wie unerwartet gering die chemische Wirkung der Klärung des Rohzuckers auf Kalk ist, indem der ganze Gehalt des Schlammes nur 704,2 Kilogrm. organischer Substanz beträgt; es geht hieraus hervor, dass die Zersetzungsprodukte des Zuckers nicht, wie man meist anzunehmen geneigt ist, Säuren sind, die sich ja mit Leichtigkeit an den Kalk binden müssten, sondern dass dieselben wesentlich aus neutralen, noch dem Gebiete der Kohlenhydrate verwandten Substanzen bestehen, die zum Kalk nur geringe Affinität besitzen. Der Werth der Klärung kann hiernach hauptsächlich nur in der mechanischen Reinigung liegen, und fordern obige Resultate zu Versuchen auf, diese, unter Wahrung der nöthigen, ohnehin geringen Alkalität der Säfte, auf einfachere und zweckentsprechendere Weise vorzunehmen, oder andere, auch in chemischer Beziehung wirksamere Klärmittel aufzufinden. — Im Absüsswasser und der Knochen-

kohle zusammen, waren enthalten: 3108 Kilogrm. Asche und 87912 Kilogrm. Organisches, und da 888 Filter angestellt wurden, so sind durchschnittlich für jedes Filter verblieben: 3,5 Kilogrm. Asche und 99 Kilogrm. Organisches, oder 100 Th. Spodium haben festgehalten: 0,07 Proc. Asche und 1,98 Proc. Organisches. Da ferner für jedes Filter im Durchschnitt 8 Pfannen zu 1250 Kilogrm. = 10000 Kilogrm. Trockensubstanz geklärt wurden, so haben 10000 Kilogrm. geklärte Masse abgegeben: 3,5 Kilogrm. Asche und 99 Kilogrm. Organisches, oder 100 Kilogrm.: 0,035 Kilogrm. Asche und 0,99 Kilogrm. Organisches. — Die in den Betrieb eingeführte Aschenmenge findet sich bis auf einen geringen Bruchtheil in den Zuckern und Syrupen wieder, was neuerdings beweist, dass die Filtration keine Entfernung der Asche, sondern nur eine Trennung der Lösungen in einen aschen- (resp. Nichtzucker-) reicheren und -ärmeren Theil zu bewirken vermag; der ganze Verlust an Asche betrug nur 3152,4 Kilogrm., wovon sich 3108,0 Kilogrm. im Absüßwasser wiederfanden, so dass nur eine Differenz von 44,4 Kilogrm. bleibt, deren geringer Betrag jedenfalls beweist, dass sich in ihm nach verschiedenen Richtungen hin liegende Fehler ausgeglichen haben.

Wenn nun im Vorhergehenden einerseits gezeigt wurde, dass die unbestimmbaren Verluste durch Zersetzung des Zuckers zu erklären sind, und andererseits aus den Ergebnissen der Charlottenburger Versuche hervorging, dass bei gleichbleibender Arbeitsweise die Höhe der Verluste von der Qualität des Einwurfes nur wenig beeinflusst wird, so bleibt nun noch die Frage zu beantworten, wo diese Zersetzung eintritt, und wodurch sie verursacht wird.

Ueberlegt man, dass die Zuckerlösung während des Concentrirens fortwährend mit der überhitzten Oberfläche der Dampfschlangen in Berührung ist, deren Temperatur bei 3 Atm. 134°, bei 4 Atm. 143°, bei 5 Atm. 152° beträgt, und dass diese Oberfläche im Verhältniss zur Sudmenge desto grösser wird, je weiter der Sud fortschreitet, und je dichter und unbeweglicher die Füllmasse wird, so ist es in der That klar, dass der Zucker sich während des Kochens unter Bedingungen befindet, die eine Veränderung desselben in hohem Grade begünstigen.

Untersucht man ein bestimmtes Volumen Kläre, und ebenso die daraus gewonnene Füllmasse, so findet man zwar in der Regel die erwartete Differenz, macht aber zuweilen die Wahrnehmung, dass der durch Polarisation ermittelte Zuckergehalt der Füllmasse grösser ausfällt, als der der Kochkläre, dass sich also scheinbar mehr Zucker vorfindet, als ursprünglich vorhanden war. Wackenroder (1871) schloss bereits aus Versuchen, „dass die Füllmasse aus reinen Zuckerlösungen meist niedriger polarisire als die ursprünglichen Säfte, welches Minus von einer Zersetzung des Zuckers durch das Kochen herrühre; dagegen ergebe sich die Polarisation der Füllmassen aus unreinen Lösungen fast ohne Ausnahme höher als die der Klären, und zwar sei die Zunahme desto grösser, je reicher an organischem Nichtzucker der Saft gewesen sei; man könne annehmen, dass diese Superpolarisation durch

die Bildung dextrinartiger Körper verursacht werde, welche bekanntlich in besonders hohem Grade die Polarisationssebene des Lichtes nach rechts zu drehen vermögen.“ Diesen Ausführungen kann man sich zum grössten Theile anschliessen; insbesondere ist auch die Erklärung der „Superpolarisation“ als richtig anzuerkennen, nachdem wir durch Degener'sche Versuche wissen, dass der Traubenzucker, der ja bei Zersetzung des Rohzuckers zunächst entsteht, bei längerem Erhitzen Stoffe liefert, die, bei abnehmendem Reduktionsvermögen, eine zwei bis drei Mal grössere Rechtsdrehung zeigen, als die Glucose selbst. Dagegen ist die Angabe über Höherpolarisation der Füllmassen aus unreinen Lösungen, in der gegebenen Ausdehnung nicht anzuerkennen, denn es spielen hier, wie specielle Versuche bewiesen haben, Umstände mit, die Wackenroder nicht, oder nicht genügend berücksichtigt hat, nämlich, neben der Zeitdauer, die Temperatur und die Alkalität. — Die Verluste sind nämlich nicht nur im Allgemeinen desto höher, je länger, je heisser und je alkalischer gekocht wird, sondern werden auch desto rascher nachweisbar, je weiter Temperatur und Alkalität steigen, indem die anfänglich vorhandene stärkere Rechtsdrehung wieder aufgehoben wird, und nunmehr die dem zersetzten Zucker entsprechende Abnahme der Polarisation hervortritt; man muss hiernach annehmen, dass die zunächst entstandene stark rechtsdrehende Substanz durch längere Fortdauer der hohen Temperatur bzw. durch Einwirkung des Alkalis, weiter zersetzt wird und hierdurch dem Zucker bereits fernerstehende, optisch inactive Derivate liefert, ein Verhalten, welches mit dem des reinen Traubenzuckers vollkommen im Einklang steht, und die unangenehmen Eigenschaften der hierbei entstehenden organischen Stoffe, bezüglich Zähflüssigkeit und Färbung, vor sich aussehen lässt. — In gleicher Weise zeigen die Charlottenburger Versuche in der von Lippmann gegebenen Zusammenstellung, dass in der Grossen und Ganzen, bei jedesmaliger Kochung, eine Zuckerzersetzung im Betrage von drei bis vier Zehnteln eingetreten ist. Mag sich nun auch unter anderen Umständen, z. B. bei weiterer Ausarbeitung, Wiederaufwurf der Nachprodukte u. dgl., diese Zahl noch etwas erhöhen, so liefert dieselbe doch auch schon im angeführten Umfange die vollständige Erklärung für die unbestimmbaren Verluste; denn da bei dem meist üblichen Raffinationsverfahren die Darstellung von 5 bis 6 Produkten also ein fünf- bis sechsmaliges Kochen unvermeidlich ist, so wird der Betrag von 3 bis 4 Zehnteln 5 bis 6 mal verloren werden, was einer Zuckerzersetzung von 1,5 bis 2 Proc., bez. 1,8 bis 2,4 Proc. entspricht, welche die Höhe der nicht nachweisbaren Verluste in jedem Falle vollkommen zu decken vermag. Dass aber der Betrag von 3 bis 4 Zehnteln nicht zu hoch gegriffen ist, zeigen am besten die Resultate jener Raffinationsversuche, bei welchen Raffinade von 100 Proc. und Krystallzucker von 98 Proc. verarbeitet wurden, Materialien also, deren Reinheit jeden nicht aus dem Betriebe stammenden Verlust, nahezu ausschliesst: bei den betreffenden vier Versuchen traten nun, in Procenten des Einwurfgewichtes ausgedrückt, Zuckerverluste von 3,23 Proc., 3,56 Proc.

2,46 Proc. und 2,79 Proc. auf, und ergibt dieses, im Durchschnitte, für jede Kochung 0,37, 0,59, 0,41 und 0,46 Proc., also Zahlen, die vollkommen im Rahmen der obengenannten liegen. — Somit ergibt sich, dass der Zucker niemals unbestimmbar verloren geht, sondern im Laufe der Fabrikation zersetzt wird und dass diese Zersetzung beim Kochen stattfindet. Damit scheint die Frage der nicht nachweisbaren Verluste in der Raffinerie vollkommen gelöst zu sein, und wird wohl in Zukunft nicht mehr von solchen die Rede sein können.

Es erübrigt noch, aus dem Gesagten einige Folgerungen für die Praxis zu ziehen. Derjenige Theil des Zuckerverlustes, der bisher als unbestimmbar bezeichnet wurde, wird sich offenbar nur dann vermindern lassen, wenn entweder weniger oder in anderer Art als bisher gekocht wird, oder womöglich sich beides abändern lässt. Was die Methode des Kochens betrifft, so ist diese eng mit der Construction des Vacuums verbunden, eines Apparates, der von den gewaltigen Fortschritten der Zuckertechnik bisher noch am wenigsten berührt worden ist und auch in den neuesten Exemplaren fast immer wieder nach der unpraktischen, längst veralteten Schablone gebaut wird; es wird daher an der Zeit sein, hier zu besseren Einrichtungen überzugehen, welche durch grosse, andersartige Heizflächen, höhere Luftleere, bez. durch Absorption der Brüden, Gegenstromcondensation, oder ähnliche in der letzten Zeit angebahnte Neuerungen, rascheres Kochen bei niedrigerer Temperatur und, wo ein solches erforderlich ist (z. B. bei Brodarbeit), schnelleres Anwärmen ermöglichen, also mit einem Worte die Temperatur der Heizflächen und die Berührungszeit der Klären mit diesen auf ein Minimum herabzusetzen gestatten. Es hängt diese Frage innig mit der Trennung von Heiz- und Kochdämpfen zusammen, welche gerade für Raffinerien, in denen eine praktische Ausnützung der Retourdämpfe oft sehr schwierig ist, grosse Bedeutung besitzt, deren Lösung man aber, in Deutschland wenigstens, noch nirgends näher getreten ist. — Eine Verminderung des Kochens ist nur durch Abänderung der Arbeitsweise zu erzielen, wie dieselbe zwar schon vielfach angebahnt, aber noch lange nicht überall zum Durchbruche gelangt ist; doch ist kein Zweifel, dass dies desto rascher geschehen muss, je weiter die ohnehin schon in starkem Rückgange befindliche Arbeit auf Brode eingeschränkt werden wird. Denn offenbar muss das Bestreben der Raffinerien dahin gerichtet sein, möglichst rasch und „gerade“ zu arbeiten, d. h. auf jeden Wurf Produkte zu erzeugen, die direkt verkäuflich sind und nicht erst einer erneuten Klärung und Umarbeitung bedürfen. Dieses Bestreben führt aber in letzter Linie zur Centrifugarbeit und in der That erscheint allein die Schleuder dazu berufen, sowohl den grössten Theil der bisher durch Filtration und Verkochung geleisteten Reinigungsarbeit auf kaltem Wege zur Ausführung zu bringen, als auch die im Laufe der Arbeit entstehenden Syrupe in einfachster Weise in Consumwaare überzuführen, in jedem Falle daher raffinirte Produkte zu liefern, die zu ihrer Erzeugung des Kochens entweder gar nicht, oder in weit geringerem Grade als bisher bedürfen. Die Praxis

bestätigt, dass Raffinerien, die nach diesen Grundsätzen arbeiten, sowohl geringeren Zuckerverlust, als auch, in Folge der Möglichkeit die Filtration einzuschränken, weniger Massenverlust haben. Es sind deutsche Raffinerien bekannt, welche ohne direkt Consumwaare zu erzeugen, durch blosses systematisches Verschleudern des Rohzuckers, und durch Verarbeitung der Grünsyrup auf der Schleuder, ihre Zuckerverluste bis auf nahezu 1 Proc. vermindert haben. Dass bei jener Raffineriearbeit, deren Uebersicht oben gegeben wurde, sich dieser Verlust weit höher, nämlich auf 2,82 Proc. belief, hat seinen Grund darin, dass die betreffende Raffinerie noch nach altem System (Verkochung der Syrupe auf Lompen, und Wiedereinwurf der Nachprodukte) eingerichtet war und betrieben wurde, sowie dass dieselbe Kandis in erheblichem Umfange erzeugte, welche Fabrikation immer mit grösseren Verlusten verbunden ist.

Da über Raffinerieausbeuten nur wenige verlässliche Angaben vorhanden sind, so sei hier anhangsweise die Ausbeutenberechnung jener Betriebsperiode der Raffinerie wiedergegeben, welche den früheren beschriebenen Versuchen zu Grunde lag. Da kein vollständiges Ausarbeiten stattfand, haftet derselben natürlich eine gewisse Unsicherheit an, denn die Aufnahmen mussten auf weisse Waare, Farine und Melasse reducirt werden; immerhin dürfte jedoch der Fehler kein beträchtlicher sein, da die nämliche, durch längere Erfahrung festgestellte Ausbringbarkeit der Zwischenprodukte bei beiden Aufnahmen als Maassstab dient, und diese überhaupt nur um etwa 50 Tonnen, also um etwas mehr als 1 Proc. des zum Einwurf gelangten Rohzuckergewichtes, differiren.

Es waren vorhanden :

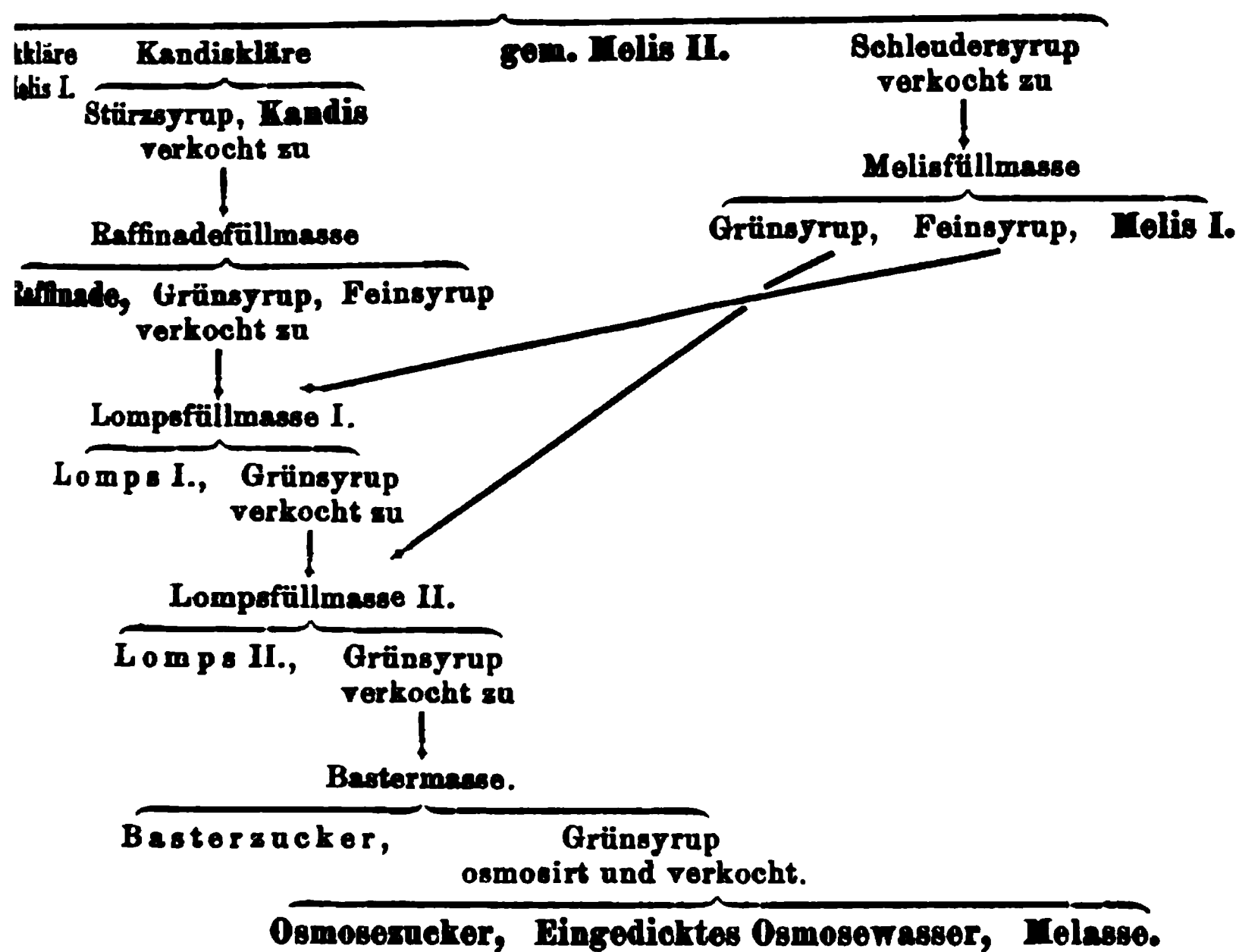
	Masse in Kilogramm.	Zucker Kilogramm.	Wasser Kilogramm.	Asche Kilogramm.	Organische Kilogramm.
Zu Beginn des Versuchs	756 185	= 554 138,5	136 145,5	28 865,4	37 035,0
Zu Ende des Versuchs	806 059	= 602 744,6	142 867,7	28 581,1	31 850,0
Ueberschuss zu Ende	49 874	= +48 606,1	+6 722,2	— 284,3	— 5175,0

Diesen Zahlen gegenüber gestaltete sich die Ausbeute-Berechnung wie folgt:

	K. weisse Waare	K. Farin	K. Melasse	
Aufnahme zu Beginn des Versuchs entspricht . . .	392 488,0	122 107,2	159 559,8	
Aufnahme zu Ende des Versuchs entspricht . . .	435 199,2	126 287,9	162 658,9	
Ueberschuss zu Ende des Versuchs entspricht . . .	42 711,2	4 180,7	3 099,1	
Hierzu der Verkauf . . .	3 304 188,0	75 900,0	225 989,0	
Ueberschuss + Verkauf				daher Verlust
= Ausbeute . . .	3 346 899,0	80 080,7	229 088,1	141,182,0
Auf 3 797 250 Kilogramm. Rohzucker ergibt dies . . .	88,140 Proc.	2,108 Proc.	6,033 Proc.	3,719 Proc.

Die während der Versuchszeit eingehaltene Arbeitsmethode war die nachstehende:

Rohzucker, mit Syrup abgeschleudert zu Krystallzucker.



Hierzu sei bemerkt, dass der sogen. Nachlauf der Brode in die Melis-kläre zurückging, und dass Lomps I. und II., sowie der Basterzucker restentheils wieder zu Melis umgearbeitet wurden, während der Rest derselben sowie der Osmosezucker als Farine zum Verkauf gelangten; der Feinsyrup der Brode diente zum Verschleudern der Rohzucker. An Knochenkohle kamen etwa 90 Proc. des Einwurfes zur Anwendung, und wurden Deck-, Kandis- und Melis-Kläre, sowie Schleudersyrup und Grünsyrup filtrirt, und zwar, der vorhandenen Einrichtung entsprechend, zum Theil nicht neben- sondern hintereinander über dieselben Filter. Den Ausbeuteziffern ist noch hinzuzufügen, dass das Verpackungsmaterial 520 Proc. vom Einwurf betrug, so dass sich der scheinbare Verlust an Masse auf $3,719 - 2,520 = 1,199$ Proc. belief.

Melasseentzuckerung. Beim Osmoseapparate von Kasalovsky in Prag (*D. R. P. Nr. 33 845) werden die Hauptanäle der Rahmen durch ungelochte Pergamentpapiere oder durch Tafeln erart abgesperrt, dass jedesmal mehrere Rahmen ein System von gleicher Richtung der hindurchströmenden beiden Flüssigkeiten: Melasse und Wasser bilden; diese Systeme wiederum werden nach dem Gegenstrom-Princip verbunden.

Nach H. Leplay in Paris (*D. R. P. Nr. 29 759) werden bei der Osmose um so mehr Salze ausgeschieden, je vollkommener die Melasse

auf ihrer ursprünglichen Dichte erhalten wird. Die hierfür bestimmte Vorrichtung besteht aus dem bekannten Dubrunfaut'schen Osmoseapparat mit 100 Rahmen, an dem folgende Abänderungen angebracht sind. Die senkrechten Leisten eines jeden Rahmens sind derart nach oben verlängert, dass sie einen Flüssigkeitsbehälter oberhalb aller Rahmen bilden, in welchem sich die osmosirte Flüssigkeit aus jedem Rahmen abgibt. Diese Flüssigkeit tritt aus jedem der Melasserahmen aus Löchern heraus, welche in der oberen Traverse eines jeden Melasserahmens angebracht sind, und begibt sich in den oberen, den Behälter bildenden Theil des Osmoseapparates. In der in diesem Behälter befindlichen Flüssigkeitsschicht liegt eine horizontale Dampfschlange, welche dazu bestimmt ist, die Abdampfung der osmosirten Flüssigkeit zu bewirken. Indem man die Wirkung der Osmose, welche die Dichtigkeit der Osmoseflüssigkeit schwächt und die Wirkung des Dampfes, welche die Abdampfung derselben bewirkt, vereinigt, kann man jeden Dichtigkeitsgrad, welchen man wünscht, erhalten, und zwar nicht allein in der osmosirten Flüssigkeit, sondern auch in der Flüssigkeit, welche im Innern der Rahmen enthalten ist. Unter dem Einflusse der Abdampfung nimmt also die Dichtigkeit der osmosirten Flüssigkeit zu, und da diese Dichtigkeit diejenige der in den Rahmen enthaltenen übersteigt, so sinkt jene in Folge ihrer grösseren Dichtigkeit nach unten und vermischt sich mit der in den Rahmen befindlichen. Auf diese Weise entsteht eine gleichzeitig steigende und sinkende Bewegung, welche die im Innern der Rahmen enthaltene Flüssigkeit auf annähernd demselben Dichtigkeitsgrade wie die in dem Behälter befindliche erhält. Die osmosirte Flüssigkeit, deren Dichtigkeit auf diese Weise erhalten bleibt und welche hinreichende Zeit in demselben Osmoseapparat geblieben ist, dann aber in einen neuen Osmoseapparat mit gleicher Abdampfvorrichtung geleitet wurde, kann in einer und derselben Operation angeblich 75 bis 80⁰ Procent der in ihr enthaltenen Salze verlieren, wobei sie gleichzeitig weit weniger Zucker als die Exosmosewässer abgibt und auf diese Weise eine viel grössere Menge krystallisirbaren Zuckers liefert, als bei den bisherigen Osmoseapparaten.

J. Sukup und A. Wagner in Napagedl (*D. R. P. Nr. 30485) empfehlen, um die Leistungsfähigkeit von Osmoseapparaten zu erhöhen und den Pergamentverbrauch zu verringern, die Einschaltung von Uebersteigplatten zwischen die Rahmen, wodurch die bei der Osmose verwendeten Flüssigkeiten in vielfache Gegenströmung und alle Rahmen in Thätigkeit versetzt werden.

A. Wagner¹⁾ empfiehlt die Osmose des Grünsyrups nach Key und Melichar; — desgl. F. Weyr²⁾.

Wenn man nach V. L. Ch. Daix in St. Quentin und A. L. Posson in Paris (D. R. P. Nr. 30686) bei einer Temperatur von 0 bis 15⁰ bis 20 Proc. Zucker haltige Flüssigkeiten für je 100 Th. Zucker mit 100 bis 120 Th. Kalk mischt, so bleibt das Gemenge so flüssig, dass es durch

1) Organ des österr. Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 815.

2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. 401.

Filterpressen getrieben werden kann. Wenn man dagegen unter denselben Temperatur- und Lösungsverhältnissen und mit den gleichen Mengenverhältnissen pulverisirten Aetzkalk mit Lösungen von Exosmose-Melasse von dem gleichen oder von noch höherem Zuckergehalte mengt, so lässt sich dieses Gemenge nicht durch die Filtertücher der Filterpressen treiben; dasselbe ist nicht flüssig, hat vielmehr die Form einer steifen Gallerte. Wenn man aber die Temperatur über $+40^{\circ}$ erhöht, so beginnt diese Gallerte flüssig zu werden, ist zwischen 60 und 120° ganz flüssig und bleibt flüssig; dagegen entsteht ein reichlicher pulverförmiger Niederschlag, welcher ein ganz eigenthümliches Kalksaccharat darstellt. Dieser Niederschlag lässt sich sehr gut in der Filterpresse filtriren und mit heissem Wasser und Dampf aussüssen. Wenn man die Mutterlaugen und Waschwässer auf diese Weise durch ein- oder mehrmaligen Zusatz von Kalk behandelt, wird fast aller Zucker aus denselben gewonnen. Dieselbe Erscheinung der Gallertebildung in der Kälte findet statt, wenn man die Exosmosewässer mit den Wässern der Reosmose oder den letzten Melassen der Osmose mischt. Durch Darstellung dieses sogen. „osmotischen Super-Kalksaccharates“ soll nun erreicht werden, aus den Osmosewässern und anderen Osmoserückständen die grösstmögliche Zuckermenge zu erzielen, um dasselbe alsdann zur Reinigung des Rübensaftes und der osmosirten Melassen und Syrupe zu verwenden. Man kann auch aus den Osmosewässern und anderen Rückständen der Osmose ein osmotisches dreibasisches Kalksaccharat in der Weise erzielen, dass man Kalk in diesen Osmoserückständen in einem Verhältnisse, welches nöthig ist, um den Zucker mit 1 Aeq. Kalk zu verbinden, löst und die Lösung auf 100 bis 130° erhitzt. Diese decantirte oder filtrirte und auf 100 bis 130° erhitzte Lösung ergibt als Niederschlag ein dreibasisches Kalksaccharat, welches sich ebenso gut wie das mit anderen Stoffen als den Osmose- und Exosmoserückständen erzielte pressen und warm aussüssen lässt und zum Reinigen der osmosirten Syrupe verwendet werden kann. Ersteres Verfahren soll jedoch eine bessere Ausbeute geben.

Eingedicktes Osmosewasser von 1,4026 spec. Gew. hatte nach A. G a w a l o v s k i folgende Zusammensetzung ¹⁾:

Wasser		24,029 Proc.
Kali	} in Wasser	7,829
Natron		3,008
Chlor		1,172
Schwefelsäure		0,130
Kalk	} in Salzsäure	0,322
Magnesia		0,134
Eisenoxyd und Thonerde		0,148
Schwefelsäure		0,163
Phosphorsäure		0
Salpetersäure		0,043
Ammoniak und Proteinate (1,844 Proc. N)		11,525
Zucker		28,460
Sonstige Stickstoff freie Kohlenhydrate		23,038

1) Organ des österr. Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 799.

Danach haben 100 Kilogrm. dieses Osmosewassers einen Dungwerth von etwa 10 Mark.

Nach Leplay¹⁾ enthalten die Füllmassen von ganz Frankreich 6000 Tonnen Salpeter und 8000 Tonnen Chlorkalium, welches durch Chilisalpeter ebenfalls in Kalisalpeter übergeführt werden soll. Leplay schlägt vor, diese Salze aus den Osmosewässern herzustellen. — P. Druelle²⁾ berichtet über bezügliche Versuche, bei denen er hauptsächlich ziemlich reinen Salpeter erzielt. (Für Deutschland hat dieses Verfahren keinen Werth, da Chlorkalium von Stassfurt billiger geliefert wird und die deutschen Rüben viel weniger Salpeter enthalten.)

J. Zapotil bespricht die Osmose mit Rücksicht auf die österreichischen Steuerverhältnisse. Darnach ergibt sich für einmalige Osmose:

Bei 20 Proc. Ausbeute von der eingekochten Masse gibt von 100 Melasse 14,62 Proc. Rohzucker, 20 Proc. eingekochte Osmosewässer und 64 Proc. osmosirte Melasse. Die Regie berechnet sich in Rohzuckerfabriken auf 90,3 kr., und wird gegenwärtig der Rohzucker nach Abzug des Sconto mit 17 fl. 15 kr., die eingedickten Osmosewässer mit 80 kr. und die osmosirte Melasse mit fl. 2. 70 kr. für Fabrik verwerthet, daher geben 100 Melasse:

14,62 Kilogrm. Rohzucker zu 17,15	fl. 2. 50	kr.
20,— „ einged. Osmosewässer zu 80	fl. —. 16	kr.
64,— „ osmosirte Melasse zu 2,70	fl. 1. 73	kr.
zusammen		fl. 4. 39	kr.
Melasse zur Osmose 100 Kilogrm. zu fl. 3. —			
Regie 100 „ „ fl. 0. 90,3	fl. 3. 90,3	kr.
scheinbarer Gewinn		fl. 0. 48,7	kr.
davon die Exportbonifikation 14,62 \times 9,40	fl. 1. 37,4	kr.
daher ein Schaden für die Zuckerindustrie	fl. —. 88,7	kr.

für 100 Kilogrm. Melasse bei dreimaliger Osmose ergeben entsprechend einen Verlust für die Zuckerindustrie von 1,44 fl.

Frost berichtete auf der Versammlung des deutschen Vereins für Rübenzuckerindustrie über das Ausscheidungsverfahren (vgl. J. 1884. 812). Die erste wesentliche Bedingung für das Gelingen der Ausscheidung ist, dass das Mehl möglichst fein und frei von Gries sei. In Folge dessen ist man bestrebt gewesen, Siebe anzuwenden, welche die allerkleinste Lochung haben, ohne doch an Haltbarkeit zu sehr einzubüßen. Im letzten Jahre wurden hauptsächlich Siebe aus Messinggaze benutzt; eine österreichische Fabrik hat neuerdings wieder mit gutem Erfolge Seidengaze angewendet. Frost hat kürzlich noch einen Versuch mit einem Gewebe aus Stahldraht gemacht, welcher bei gleicher Haltbarkeit eine grössere Feinheit der Lochung gestattet. Bei der Verarbeitung der Melasse, also der Ausscheidung des Zuckerkalkes im Kühlmaischer, war man bemüht, den Kalkverbrauch möglichst zu vermindern. Schon im vorigen Jahre wurde in Folge dessen versucht, das ausgeschiedene Kalkhydrat, welches bei der Verarbeitung des Zuckerkalkes — sobald man mehr Zuckerkalk erzeugt

1) Journ. de fabr. de sucre 26 S. 16.

2) P. Druelle: Extraction du sucre de la mélasse. Paris 1884.

als der eigenen Melasse entspricht, also als man aussaturiren kann — in der sogen. Zersetzungsstation erhalten wird, theilweise in den Kühlmaischer zurückzubringen, und es ist dadurch auch gelungen, einen Theil des Aetzkalkes durch Kalkhydrat zu ersetzen. Aber der Uebelstand war der, dass die Gesamtmenge des angewendeten Kalkes grösser wurde, als wenn man Aetzkalk allein benutzte, und da bei einer stärkeren Verarbeitung weniger die Herstellung des Kalkmehles als die Entfernung der grossen Massen von Kalk Schwierigkeiten macht, so ist Frost von dieser Arbeitsweise abgegangen. Etwas Kalkmehl kann gespart werden, wenn man besonders gutes Mehl verwendet, wenn man es in kleineren Posten zugibt, also möglichst kleine Kalkmessapparate anbringt und wenn man in den Kühlmaischern möglichst langsam arbeitet, besonders auch durch Anwendung von recht kaltem Kühl- und Waschwasser. Das Abfiltriren des ausgeschiedenen Zuckerkalkes, also die Trennung von der Lauge und das Auswaschen, geschieht in Filterpressen verschiedener Construction; Kammer- und Rahmenpressen sind in gleicher Weise in Gebrauch. Im vorigen Jahre haben die Fabriken grossen Theils mit geringem Drucke den Zuckerkalk abgepresst. Es wurde damals, hauptsächlich von Sarstedt und von rheinischen Fabriken, empfohlen, das Saccharat mit einem Drucke von nur 1,5 Atm. abzupressen. Frost hat mit 3 bis 3,5 Atm. gearbeitet. Die Auslaugefähigkeit der festen Kuchen ist eine gute, vorausgesetzt, dass die Tücher in leicht filtrirendem Zustande erhalten werden, ein Umstand, auf den überhaupt der allergrösste Werth zu legen ist. Das Waschwasser, welches bei der Auswaschung des Zuckerkalkes gewonnen wird, geben die meisten Fabriken in die Kühlmaischer zur Verdünnung der Melasse zurück. Frost benutzt es schon seit längerer Zeit nicht mehr, weil sein Zuckergehalt bei einer guten Ausscheidung und bei Benutzung eines möglichst kalten Waschwassers nur 0,2 Proc. beträgt, so dass es wegen der darin enthaltenen Salze nicht empfehlenswerth ist, das Waschwasser in die Melasse zurückzubringen. — Will man mit der Ausscheidung mehr als die eigene Melasse verarbeiten, also mehr Zuckerkalk gewinnen, als man aussaturiren kann, so muss zwischen der ersten und zweiten Saturation eine sogen. Zersetzungsstation eingerichtet werden. Der von den Schlammpressen ablaufende Saft wird hier mit bis zu 30 Proc. Zuckerkalkmilch von 20° B. versetzt. Die Zersetzung geht fast augenblicklich vor sich, das ausgeschiedene Kalkhydrat lässt sich leicht abfiltriren und auch in den Filterpressen leicht auswaschen. Der ausgesüsste Schlamm ist als Mauerkalk oder zum Düngen verwendbar. Der Saft geht von den Pressen nach der zweiten Saturation. — Steffen hat vorgeschlagen, die Abfallauge zu erhitzen, den ausfallenden letzten Zuckerkalk möglichst heiss abzufiltriren und der Melasse im Kühlmaischer wieder beizugeben oder denselben mit kochendem Wasser schnell auszuwaschen und unter den übrigen Zuckerkalk zu mischen. Dieser Vorschlag ist von mehreren Fabriken mit gutem Erfolge ausgeführt worden. Man hat, um Dampf zu sparen, die Lauge entweder in Brüden-Calorisatoren oder in Zwischen-

condensatoren, welche in die Brüdenleitung eingeschaltet wurden, vorgewärmt, dann durch direkten oder Abdampf in offenen Gefässen auf die wünschenswerthe Temperatur von etwa 88° erhitzt und mittels Montejou in Filterpressen gedrückt; der abgeschiedene Zuckerkalk wurde schnell mit heissem Wasser ausgewaschen oder unausgewaschen in die Kühlmaischer zur Melasse gegeben. — Die Reinigung der Abfalllaug mit den anderen Abwässern hat nirgendwo Schwierigkeiten verursacht. Man kann die Lauge selbstverständlich auch aussaturiren, auf Rieswiesen leiten, wo sie jedenfalls, nachdem sie des Kalkgehaltes beraubt ist, gute Dienste thut. In einer Fabrik ist die Lauge vollständig verarbeitet worden. Wie schon angeführt, wird die Lauge, um den realen Zuckergehalt zu gewinnen, erhitzt; dabei scheidet sich der darin befindliche Kalk zum grossen Theile ab. Man saturirt die abfiltrirte Lauge aus und lässt absetzen, was sehr schnell geht, ebenso wie die Saturation, da ja nur noch sehr wenig Kalk vorhanden war, zieht die klare Lauge in den Verdampfapparat, dickt ein und kann sie als eine minderwerthige Melasse an Brennereien abgeben oder im Calcinirforn selbst verarbeiten. Eine Wiederbelebung des Kalkes im Hydratschlamm hat bisher nicht stattgefunden. Es wurden schon im vorigen Jahre Versuche gemacht, den Schlamm zu trocknen und zu brennen, um denselben der Ausscheidung wieder als Aetzkalk zuzuführen, Versuche, welche recht wohl gelungen sind.

E. Langen bemerkt, dass die Fabriken Elsdorf und Euskirchen ebenfalls mit dem Ausscheidungsverfahren sehr zufrieden sind.

Das Ausscheidungsverfahren bewährt sich nach J. Trutlar¹⁾ in der Smiritzer Zuckerfabrik. Lästig ist bei dem Verfahren nur, dass die Presstücher stark angegriffen werden, und dass die feinen Drahtsiebe in der Kalkmühle sich leicht verstopfen.

Nach F. Weyr²⁾ beträgt bei guter Arbeit der Gesamtzuckerverlust nur 6 bis 7 Proc. In einer Fabrik beträgt der Zuckereinwurf (Nachprodukte sehr geringer Polarisirung), sobald die Ausscheidung im Gange ist, etwa 7 bis 8 Proc. auf verarbeitete Melasse gerechnet, und die erhaltene Zuckerlösung geht mit dem aus der Melasse durch Ausscheidung erhaltenen aussaturirten und filtrirten Saft direkt in die Verdampfapparate, wo derselbe eingedickt und dann im Vacuum auf Korn verkocht wird. Der Zuckereinwurf findet wegen der günstigen (stumpfen Kornbildung statt, da bekanntlich der Melassenzucker mehr oder weniger in Nadelformen krystallisirt, was beim Schleudern vom Nachtheile ist, da die feineren Krystalle durch die Siebe mit dem Syrup durchgehen und in Folge dessen der erste Wurf einer kleineren Ausbeute entspricht. — Aus den Laugen wird der noch vorhandene Zucker durch Erwärmen auf 80 bis 85° Trisaccharat gefällt. — Das bei der Ausscheidung erhaltene Kalkhydrat wird als Kalkmilch anstatt des trockenen Kalkmehles

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. 489.

2) Organ des österr. Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 744.

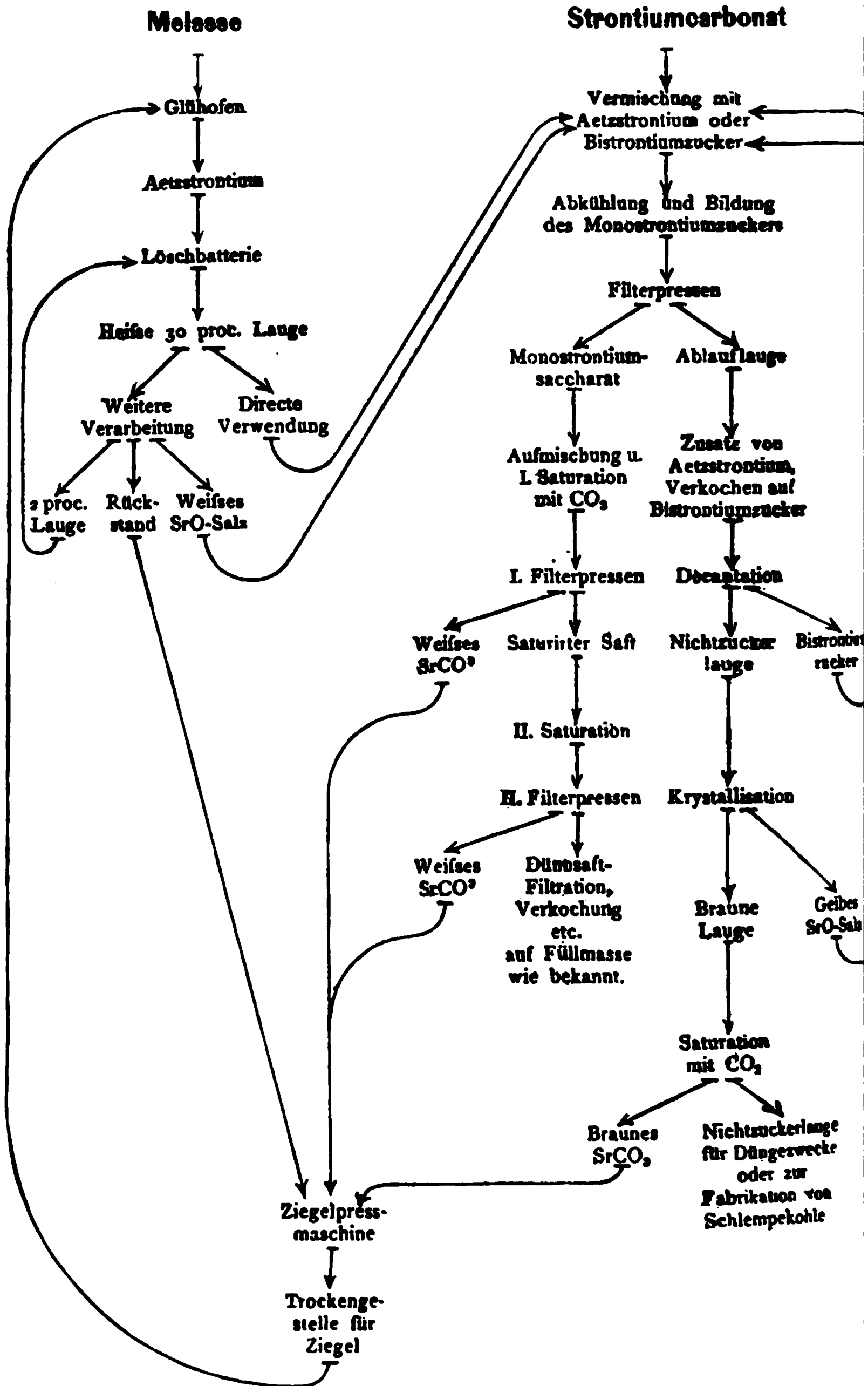
zur Bildung des Monosaccharates der verdünnten Melasselösung in den Maischern zugesetzt, wodurch etwa $\frac{1}{3}$ des sonst nöthigen Kalkmehles erspart wird. Auf der Station der Hydratpressen werden die vollen Pressen vom mit kaltem Wasser gewaschenen Kalkhydrat entleert, letzteres mittels einer Transportschraube in ein Rührgefäss geschafft und hier mit kaltem Wasser zu einer Milch von etwa 18° Bé. angerührt. Von hier gelangt diese Kalkmilch in einen zweiten, mit einer Rührvorrichtung versehenen Behälter, wohin auch die Aussüßswässer sowie die für einen Maischer abgewogene Melassenmenge eingeführt werden. Hier wird nun unter stetem Umrühren und Zusatz von Aussüßswässern oder auch kaltem Wasser ein Gemisch von 15° Brix zubereitet. (Bildung von Monosaccharat.) Nachdem diese Dichte erreicht worden ist, gelangt dieses Gemisch in den Maischer, in welchen man dann das Kalkmehl in kleinen Partien in Zwischenräumen von zwei Minuten einträgt, und zwar beträgt hier der Kalkzusatz nur etwa 70 bis 75 Proc. auf Zucker in einer normalen Melasse gerechnet.

Nach J. Wolff in Jülich (D. R. P. Nr. 33 844) werden 100 Th. Melasse mit so viel Kalkbrei vermischt, dass auf 100 Th. Zucker in derselben 48 bis 55 Th. Kalkhydrat entfallen. Dem anfangs dünnflüssigen Gemisch wird, sobald es beginnt zähflüssig zu werden, allmählich so viel Wasser zugesetzt, als nöthig ist, um es flüssig zu erhalten. Aus der so entstehenden Lösung wird nach Verdünnung mit der $1\frac{1}{2}$ bis 2fachen Menge Wasser der Zucker nach dem Ausscheidungsverfahren mittels Aetzkalkmehl gefällt. — Das Verfahren ist zur Verwerthung der in der Ausscheidung bei der freiwilligen Zersetzung des gefällten Zuckerkalkes entstehenden grossen Massen von Kalkhydrat bestimmt.

C. Scheibler¹⁾ gibt folgenden Ueberblick (s. S. 722) über sein Verfahren zur Herstellung von Monostromiumzucker aus Melasse (vgl. J. 1883. 752).

Nach E. O. v. Lippmann und G. Lunge (Oesterr. P. Kl. 89 v. 29. Aug. 1885) geben die beim Strontianverfahren erhaltenen Rückstände nach dem gewöhnlichen Glühen und Auslaugen bei abermaligem Glühen und Auslaugen keine verwerthbaren Mengen von Aetzstrontian ab, augenscheinlich, weil der Strontian in denselben wesentlich nicht mehr als kohlenaures Salz, sondern als Silicat, Aluminat, Sulfat u. dgl. enthalten und zugleich durch erhebliche Mengen Kalk, Eisenoxyd, Thonerde u. a. verunreinigt ist. Wenn man den trockenen Rückstand mit concentrirter Salzsäure zusammenrührt, so braust die Masse auf und wird zum grossen Theile aufgelöst, verwandelt sich aber beim Erkalten in eine Gallerte aus unlöslicher Kieselsäure und einer Lösung der Chloride des Strontiums, Calciums, Eisens, Aluminiums u. dgl., welche man durch Pressen, Auswaschen u. dgl. Mittel von der Kieselsäure trennen kann. Bei Verarbeitung nasser, breiförmiger Rückstände unmittelbar aus der Fabrikation tritt ein solches Gelatiniren nicht sofort,

1) Neue Zeitschrift f. Rübenzuckerindustrie 16 S. 1.



sondern erst nach längerer Zeit und unvollständig ein, kann aber ebenso gut hervorgebracht werden, wenn man den Rückstand erst von einem Theile des Wassers befreit und dadurch die Verdünnung der Salzsäure vermeidet. Auf diesem Wege wird die Kieselsäure genügend vollständig abgeschieden; es ist jedoch wichtig, dass die angewendete Salzsäure möglichst wenig Schwefelsäure enthält, da sonst beim Aufschliessen des Rückstandes Strontiumsulfat gebildet wird, welches bei dem unlöslichen Theile der Masse bleibt und mithin verloren geht. — Die abgeschiedene Kieselsäure kann zur Darstellung von Wasserglas, als Beimischung in hydraulischen Kalken, zum Reinigen gewisser Flüssigkeiten von Farbstoffen und für viele andere technische Zwecke nützlich verwendet werden. Zu diesem Behufe verfährt man am besten so, dass man, nach der Aufschliessung der Rückstände mit Salzsäure, das Gemenge noch heiss durch Filtriren, Pressen u. dgl. in einen unlöslichen Rest und in eine warme Lösung trennt, aus welcher bei einigem Erkalten die Kieselsäuregallerte sich in ganz reinem Zustande ausscheidet. Aus der von diesen Gallerten getrennten Lösung krystallisirt bei völligem Erkalten oder bei Verdunstung eine bedeutende Menge von Chlorstrontium im Zustande grösster Reinheit aus und kann auf diesem Wege getrennt und für sich verwendet oder nach beliebigem Verfahren in Strontiumcarbonat umgesetzt werden. Man kann auch die mit Salzsäure aufgeschlossene Masse zur Trockne verdampfen und einige Zeit lang etwas über 100° erhitzen, wodurch die Kieselsäure ganz unlöslich wird; wenn man auf etwas höhere Temperatur erhitzt, so verwandeln sich die Chloride des Eisens und Aluminiums in die betreffenden Oxyde und die dann durch Auslaugen erhaltene Flüssigkeit ist eine von Silicium, Aluminium und Eisen freie Lösung von Chlorstrontium und Chlorcalcium. Man kann aber auch so verfahren, dass man zur Umgehung des Glühens und der Verdichtung der salzsauren Dämpfe die rohe, mit Salzsäure aufgeschlossene Masse oder die durch Auslaugen derselben erhaltene klare Lösung, mit fein vertheiltem Calciumcarbonat (z. B. Schlemmkreide) kocht; hierbei wird alle Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd niedergeschlagen, während eine farblose Lösung von Chlorcalcium und Chlorstrontium verbleibt. — Die weitere Behandlung der Lösungen der Chloride kann in verschiedener Weise geschehen. Wenn man schon eine von Kieselsäure, Eisen und Thonerde freie Lösung von Chlorstrontium und Chlorcalcium gewonnen hat, so kann man diese mit kohlensaurem Natron oder Kalium behandeln, am besten in der Hitze, die niederfallenden Carbonate des Calciums und Strontiums abfiltriren, auswaschen, trocknen und glühen; beim Auslaugen des hiernach verbleibenden Gemenges von Aetzstrontian und Aetzkalk mit heissem Wasser geht ersterer in Lösung, während der Kalk so gut wie ganz zurückbleibt. Wenn man die Lösung der Chloride mit der Lösung eines Sulfates versetzt, wozu man am besten Glaubersalz verwendet, so fällt fast aller Strontian als Sulfat nieder, während Eisen, Thonerde, Kieselsäure und Kalk in Lösung verbleiben. Den ausgewaschenen, völlig reinen Niederschlag von Strontiumsulfat

kocht man mit einer Lösung von Alkalicarbonat, wodurch die Umwandlung in unlösliches Strontiumcarbonat und lösliches Alkalisulfat, an besten Natriumsulfat, leicht und vollständig erfolgt. Das Strontiumcarbonat, welches fast ganz rein ist, wird gebrannt und als Aetzstrontian verwerthet; die Lösung von Natriumsulfat wird in der oben beschriebenen Weise zur Ausfällung des Strontians aus der gemischten Lösung der Chloride benutzt.

D. Sidersky¹⁾ findet, dass die Löslichkeit vom Strontian in Zuckerlösungen im arithmetischen Verhältnisse zum Zucker steht; mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit zu, wie folgende kleine Zusammenstellung zeigt:

Temperatur	Auf 10 Grm. Zucker werden gelöst:	
	SrO Grm.	Sr(OH) ₂ + 8H ₂ O
+ 3°	1,21	3,10
+ 15°	1,48	3,79
+ 24°	1,87	4,79
+ 40°	3,55	9,10

C. Heyer²⁾ zeigt, dass das Strontianverfahren von Lebaudy (vgl. J. 1884. 823) überhaupt unausführbar ist.

G. Dureau³⁾ beschreibt die Zuckergewinnung aus Melasse mittels Strontian (nach Scheibler) in der Raffinerie von St. Ouen, Seine. Er hält das Verfahren für die französische Zuckerindustrie für vortheilhaft.

Nach H. Leplay in Paris (*D. R. P. Nr. 31 435) ist es vortheilhaft, die Abscheidung von Zucker mit Strontiumhydrat bei Siedehitze und unter einem Drucke von mehreren Atmosphären vorzunehmen. Um dem krystallisirten Strontiumhydrate einen Theil des Wassers zu entziehen, wird dasselbe mit wasserfreiem Strontian gemischt.

Leplay⁴⁾ empfiehlt ferner, den Zucker mittels Strontian unmittelbar aus dem Rübensafte auszuscheiden und somit die Bildung von Melasse überhaupt zu umgehen. Das ausgefällte Strontiumcarbonat soll mit überhitztem Wasserdampf wieder in Oxyd umgesetzt werden (vgl. S. 302). — In der englischen Zuckerfabrik Lavenham stösst die Durchführung dieses Verfahrens auf grosse Schwierigkeiten⁵⁾.

Das Verfahren zur Entzuckerung der Melasse von K. Trobach in Berlin (D. R. P. Nr. 32 028) gründet sich auf die Beobachtung, dass Zuckerlösungen von Sägespänen, geraspelttem oder geschliffenem Holz, Cellulose und anderen Faserstoffen, namentlich getrockneten Diffusionsrückständen derart aufgesaugt werden, dass sich ein scheinbar trockenes Material ergibt, welches den Zucker in den Zellen und Poren ungefähr in gleicher Weise festhält, wie natürliches zuckerhaltiges

1) Bullet. de l'Assoc. des chimist. 1885 S. 239.

2) Organ des österr. Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 165.

3) Journ. des fabr. de sucre 1885 Nr. 1.

4) Bullet. de l'Assoc. des chimist. 2 Nr. 8.

5) Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 750.

Pflanzenmaterial. Sind die Zuckerlösungen, wie z. B. Melassen, Stärkesyrup, Brennerei-Süssmaischen, durch gelöste Salze, Farbstoffe, Dextrin, Eiweissstoffe u. dgl. verunreinigt, so werden auch die gelösten Verunreinigungen in die Zellen und Poren des genannten Materials aufgesogen. Wenn nunmehr der Zucker aus dem festen, zuckerhaltigen Material mittels heissen und starken Alkohols ausgezogen wird, dann werden angeblich, ähnlich wie bei der Zuckerrübe, keine nennenswerthen Theile der genannten Unreinigkeiten, welche im heissen starken Alkohol unlöslich, oder doch schwerer und später löslich sind als der Zucker, in den Auszug mit übergehen. — Um zuvor den grössten Theil der Salze zu entfernen, wird die Melasse mit 50 bis 60proc. Alkohol verdünnt, die erforderliche Menge Schwefelsäure zugesetzt und die ausgeschiedenen Sulfate durch Sämischeder abfiltrirt. — Man mischt nun von den Sägespänen u. dgl. so viel in die zu bearbeitende Zuckerlösung unter gutem Umrühren, bis sich das Ganze wie ein fast trockenes, weiches Pulver anfühlt. Die Menge des Sägemehls richtet sich begreiflich nach der Verdünnung des Zuckersaftes. Trobach hat es vortheilhaft gefunden, falls aus der Melasse zuvor schwefelsaure Salze abgeschieden wurden, die Lauge durch Abdampfen des Alkohols und weiter durch Einkochen auf etwa 35 bis 40° Bé. zu verdicken. Wird das Einrühren der Sägespäne bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, so dringt nicht die gesammte Melasse in die Poren und Zellen ein, vielmehr wird ein gewisser, wenn auch kleiner Theil an der Oberfläche der Pflanzentheilchen haften. Durch die in dieser Melasse enthaltenen Nichtzuckerstoffe würde schliesslich das Endprodukt noch verunreinigt sein. Es ist daher erwünscht, die Melasse während des Eintragens der Sägespäne zu erhitzen und mit den reichlich hinzugefügten Sägespänen zu mischen. In diesem Falle findet das Aufsaugen der Zuckerlösung sammt ihren gelösten Unreinigkeiten in sehr vollkommener Weise statt, dergestalt, dass das Sägemehlpulver nur geringe, nicht in Betracht kommende Mengen von Unreinigkeiten an der Oberfläche festhält. Man kann jedoch auch zunächst einmal das Melassepulver kurze Zeit mit heissem Alkohol überströmen lassen und entweder aus diesem Alkohol, welcher im Wesentlichen nur die umhüllende Melasse mechanisch abgewaschen hat, durch Abdestilliren desselben die Melasse wieder gewinnen, oder besser den Alkohol zu der Abscheidung schwefelsaurer Salze aus einer neuen Melassenmenge benutzen. In jedem Falle haben wir die technisch in Betracht kommende Hauptmenge des Zuckergehaltes des Zuckersaftes ebenso wie die noch darin gelöst gewesenen Nichtzuckerstoffe in dem festen, zuckerhaltigen Material. Dasselbe lässt sich mittels heissen starken Alkohols von 80 bis 90 Proc. Tralles (bei Stärkezuckerlösungen, worin im Wesentlichen nur Dextrin vom Zucker zu trennen ist, genügt schon 60 bis 70procentiger Alkohol) im Wege der regelrechten Auslaugung in gleicher Weise, wie bekanntlich die Zuckerrübe oder sonstige zuckerhaltige feste Körper extrahiren, während die in den Zellen aufgesogenen Nichtzuckerstoffe vom heissen, hochgradigen Alkohol angeblich nicht mitgeführt werden sollen.

Nugues und Vivien versetzen die Melasse mit viel Alkohol und etwas Schwefelsäure, um die Salze zu entfernen, wie dieses in ähnlicher Weise bereits von Marguerite (1869) ausgeführt wurde. Sternberg¹⁾ hält dieses Melasseentzuckerungsverfahren für aussichtslos.

E. O. v. Lippmann²⁾ berichtet über früher ausgeführte Versuche zur Zuckergewinnung mit Säure und Alkohol. In einer eisernen, gut verzinnten, mit Kühlschlange und Rührwerk versehenen Trommel wurden zunächst, auf je 1 Th. der in Arbeit zu nehmenden Melasse, 1 Th. Alkohol von 85 Proc. mit 4,5 bis 5 Th. concentrirter Schwefelsäure möglichst langsam vermischt, und dann die Melasse, wie sie aus dem Fabrikbetriebe hervorging, eingerührt; bei regelmässiger, nicht zu raschem Zusatze, erfolgt sofort Reaction und es entsteht eine schwere Fällung, die aus Sulfaten und organischen Stoffen besteht. Nach längstens 10 bis 12 Minuten (jede längere Berührung ist unnöthig und sogar schädlich) wurde die gesamte Masse durch eine Pumpe in eine geschlossene Filterpresse gedrückt, der Schlamm mit einem Theile der zur nächsten Fällung nöthigen Alkohols abgesüsst und die Lösung in eine zweite Trommel abgelassen, welche wie die erste gebaut, jedoch mit einem heizbaren Doppelboden versehen war. Die Fällung des Zuckers geschah hier durch abermaligen Zusatz von 1 Th. Alkohol von 95 Proc. und 0,2 bis 0,3 Th. feinsten Zuckerpulvers (Puder), unter 4 bis 5stündigem Rühren; am Ende der ersten Stunde sind, den Zuckerzusatz abgerechnet, etwa 30 Proc. des Zuckers der Melasse ausgefallen, und nimmt diese Menge stündlich etwa um 10 Proc. bis etwa 70 Proc. zu, worauf ein weiteres Anwachsen auch bei längerem Rühren nicht mehr stattfindet. Es zeigte sich übrigens, dass der Zuckerzusatz zwar eine beschleunigende, aber keine erheblich vermehrende Wirkung bei der Fällung ausübt; dieselbe gelang auch ohne einen solchen und erwies sich hierbei (wie auch bei Zugabe von Zucker) vortheilhaft, nicht den ganzen hochprocentigen Alkohol auf einmal zuzugeben, sondern ihn nur nach und nach in kleineren Mengen bis zur beginnenden Trübung einfließen zu lassen; es wurde dadurch der Zucker, innerhalb kürzerer Zeit, und obwohl noch immer in sehr feiner, so doch in erheblich gröberer Körnung erhalten. — Nach vollendeter Fällung wurde der Alkohol abgelassen, der Zucker mit 0,5 Th. Alkohol von 95 Proc., der sodann zur nächsten Operation diente, ausgewaschen und hierauf, da sich das Trocknen mit Hülfe des Doppelbodens bald sehr unpraktisch und zeitraubend erwies, mittels etwas heissen Wassers in Lösung gebracht, der Alkohol vom Syrup abdestillirt und dieser, schwach alkalisch gemacht, der Raffinerie zugeführt. Die Wiedergewinnung des Alkohols erfolgte in der mit der Fabrik verbundenen Spiritusbrennerei. Aus 100 Th. Melasse wurden etwa 35 Th. Zucker und etwa 30 Proc. Restmelasse erzielt: die weitere Verarbeitung letzterer nach dem gleichen Verfahren bot Schwierig-

1) Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 1377 u. 1467.

2) Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 1466.

keiten, denn es traten beim Neutralisiren der sauren Lösung mit Kalk erhebliche Zuckerverluste im Schlamm ein, und selbst der geringste unvermeidliche Ueberschuss der Säure wirkte bei längerer Berührung invertirend. — Trotz des zu jener Zeit sehr günstigen Preisverhältnisses zwischen Zucker und Melasse erwies sich das Verfahren nicht als lebensfähig, theils waren die Alkoholverluste, besonders bei der Destillation des hochprocentigen Alkohols, weitaus höher als man angenommen hatte, und bereitete die Destillation aus der alkalisch gemachten Restlauge in Folge furchtbaren Schäumens grosse Schwierigkeiten. Dann erwies sich der gewonnene Zucker als keineswegs den Erwartungen entsprechend; derselbe polarisirte zwar sehr hoch und schien sehr hell, bestand aber nicht aus deutlichen Krystallen, sondern aus einem feinen Zuckermehl, das eine merkwürdig tief gefärbte und beim Kochen sehr rasch nachdunkelnde Lösung gab, die für sich allein gar nicht, und mit anderen Klären gemischt, nur mit Nachtheil zu Raffineriezwecken verwendet werden konnte; wenn daher bei der Fällung mit Zuckerzusatz gearbeitet wurde, ging dieser in ein an Werth keineswegs äquivalentes, vielmehr weit geringeres Produkt mit über.

Zucker als Viehfutter. Die niedrigen Zuckerpreise haben den Gedanken angeregt, Zucker als Futter für landwirthschaftliche Haus- thiere zu verwenden. **Schweine** erhalten vielfach **Traubenzucker**, um die Fresslust des völlig ausgemästeten Viehes anzuregen ¹⁾.

Melasse ist bereits mehrfach mit Erfolg als Futter für Ochsen angewendet, indem man das sonst übliche Futter mit 2 bis 5 Kilogramm. Melasse versetzt. Bei einem Heupreise von 6 Mark ergibt sich nach **Kirchner** ²⁾ für 100 Kilogramm. Melasse folgender Nährwerth:

2,5 Kilogramm.	Protein	1,30 M.
50	„ Zucker	5,00
17,5	„ Kohlehydrate	1,50
		<hr/> 7,80 M.

Bei einem Heupreise von 5 Mark ergibt sich entsprechend 6,50 Mark.

Versuche von **Lawes** ³⁾ über Fütterung von Schweinen mit **Rohzucker** ergaben, dass Zucker keinen höheren Nährwerth hat als Stärke. Hiernach ist der Zucker als Nahrungsmittel für gesundes Vieh vortheilhaft zu verwenden.

Nach Versuchen von **Werner** ⁴⁾ ist die Fütterung von Rohzucker bei **Schafen** durchaus unvortheilhaft, selbst wenn die Zuckersteuer vergütet würde. Runkelrüben und Getreideschrot erwiesen sich besser und billiger als Rohzucker oder Zuckerrüben.

Versuche von **G. Zimmermann** ⁵⁾ ergaben ebenfalls, dass das Füttern von Rohzucker bei Mastschafen sehr unvortheilhaft ist. Bei

1) Hannoversche landwirthschaftl. Zeit. 37 S. 657.

2) Landwirthschaftl. Post 1884 Nr. 53.

3) Journ. of the Royal Agricultur Soc. of Engl. 19 S. 81.

4) Deutsche landwirthschaftl. Presse 1885 S. 455.

5) Neue Zeitschrift f. Rübenzuckerindustrie 15 S. 1.

man von einer bestimmten Menge Rüben die Proben genommen, so löst man den Stift *P*. Der ganze Apparat lässt sich alsdann um den Bolzen *Q* drehen, so dass die noch in der Bohrstange *c* befindlichen Pfropfen in den Behälter *O* fallen, aus welchem sie nach Lüftung des Deckels leicht entfernt werden können.

L. Kuntze und K. Stammer¹⁾ empfehlen die Schnitzelmühle namentlich zur Untersuchung der ausgelaugten Schnitzel (vgl. J. 1884. 844).

M. Hollrung²⁾ verwendet zur Bestimmung des Markgehaltes der Zuckerrüben unten durch engmaschiges Drahtgewebe verschlossene Cylinder, welche etwa 400 Kubikcentim. fassen. Damit ist es möglich, durch 4maliges, in Zeiträumen von 10 zu 10 Minuten auf einander folgendes Aufgiessen von je 350 Kubikcentim. Wasser etwa 30 Grm. Rübenbrei vollständig auszulaugen, so dass das nach einem erneuten Aufgüsse ablaufende Wasser weder die Polarisationsebene dreht, noch beim Eindampfen im Uhrschildchen einen bemerkenswerthen Rückstand hinterlässt. Der ausgelaugte Rübenbrei wird mit Alkohol und danach mit Aether übergossen und nunmehr im Drahtfilter einer 100° nicht übersteigenden Hitze im Trockenschranke ausgesetzt. Erst dann, wenn das Mark den weitaus grössten Theil seiner Feuchtigkeit verloren hat, wird der Inhalt des Drahtfilters mittels eines kleinen Messers und Pinsels in eine Uhrschildchen gebracht und getrocknet. 12 verschiedene Rübensorten gaben so 3,88 bis 5,68, im Mittel 4,54 Proc. Mark, somit einen mittleren Saftgehalt von 95,46 Proc. — Um festzustellen, in wie weit eine Zunahme des Zuckers und des Nichtzuckers in der Rübe beim Austrocknen stattfindet, wurden Rüben der Länge nach in drei Theile gespalten, dann wurde ein Stück frisch (I), eins nach 12tägigem (II), eins nach 24tägigem Liegen (III) an der Luft untersucht und ergab sich in 100 Theilen:

	I	II	III
Gewichtsverlust	—	32,81	51,30
Mark	3,74	6,06	8,96
Wasser	83,95	78,50	68,93
Zucker	9,67	11,16	15,45
Nichtzucker	2,64	4,28	6,66

Anscheinend findet beim Liegen an der Luft eine durch Säuren veranlasste Invertirung des Zuckers statt. Schossrüben hatten einen Markgehalt von 3,42 bis 5,61 Proc.

Nach K. Chrzaszewski³⁾ wird in dem geschliffenen Rübenbrei mit Hülfe der Alkoholbreipolarisation der Zuckergehalt bestimmt; von demselben Rübenbrei werden 10 Grm. auf einer flachen Schale 6 Stunden im Trockenschranke bei 100 bis 110° getrocknet: aus dem Gewichtsverluste bestimmt er die Trockensubstanz der Rübe. Der

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 755 u. 898.

2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 377.

3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 895.

Zuckergehalt durch den Trockensubstanzgehalt dividirt gibt die *Reinheit* und diese mit dem Zuckergehalt multiplicirt die *Werthzahl* der Rübe. Die Rüben wurden der Länge nach halbt und von jeder die eine Hälfte auf der Suckow'schen Mühle gemahlen, die zweite auf der Handreibe zerrieben und der Brei in einer Spindelpresse ausgepresst, der erhaltene Wassersaft dient nun dazu, seine Reinheits- und Werthzahlen denen der Rübe gegenüber zu stellen:

Rüben				Wassersaft					
Zucker	Trockensubstanz	Reinheit	Werthzahl	Zucker	Brix	Scheinbare Reinheit	Werthzahl	Trockensubstanz	Wirkliche Reinheit
9,57	14,50	66,00	6,32	10,58	12,47	84,44	8,89	12,20	86,31
12,76	18,00	70,89	9,04	13,60	15,67	86,15	11,68	15,60	87,15
11,12	16,30	68,22	7,59	11,83	14,33	82,55	9,76	13,90	85,11
11,32	16,65	67,99	7,70	12,26	15,13	81,03	9,93	14,70	83,40

Dass die neuen Reinheits- und Werthzahlen ganz von den alten verschieden sind, ist selbstverständlich.

J. Suchomel¹⁾ empfiehlt für genaue Rübenuntersuchungen die Alkoholextraction im Scheibler'schen Apparat (J. 1880. 607.) für die Betriebscontrolle in der Diffusion aber die Schnitzelmühle.

Nach Versuchen von P. Herrmann und B. Tollens²⁾ über die analytische Bestimmung des Zuckers der Rübe gibt Degener's Digestionsverfahren (vgl. J. 1882. 779) ungenaue Resultate, namentlich in Folge eines zu grossen Bleiessigzusatzes. Auch bei der von Stockbridge (vgl. J. 1884. 848) angegebenen Verbesserung soll man nur 4 bis 5 Kubikcentim. Bleiessig anwenden. — Ferner wurde Rübensaft wie es gewöhnlich geschieht, mit 10 Proc. seines Volumens Bleiessig versetzt und filtrirt. Aus 220 Kubikcentim. dieses Filtrats, entsprechen 200 Kubikcentim. Rübensaft, wurde durch Einleiten von Kohlensäure in Blei gefällt, das Filtrat mit wenig kohlensaurem Kali neutralisirt, in Wasserbade erwärmt und filtrirt, und diese Flüssigkeit zum Syrup eingedampft. Aus diesem Syrup wurde durch sechsmaliges Behandeln mit 80 bis 95proc. Alkohol unter Abgiessen eine flockige gummiartige Masse ausgeschieden, die in wenig Wasser gelöst in einem Wägegläschen eingedampft wurde. 0,7346 Grm. dieses getrockneten Gummis in 30 Kubikcentim. Wasser gelöst und filtrirt drehten im 100-Millimeter-Rohr des Quarzkeilapparates 2,4° rechts. Auf die 200 Kubikcentim. angewandte Rübensaft berechnet, würde diese Drehung 0,19 Proc. Zucker entsprechen. 20 Kubikcentim. der ebengenannten Gummilösung drehten nach dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und Auffüllen auf 50 Kubikcentim.

1) Neue Zeitschrift f. Rübenzuckerindustrie 14 S. 314.

2) Inauguraldissert. von P. Herrmann (Göttingen 1885).

0,6° links (= — 1,5° im 100-Millimeter-Rohr auf die nicht verdünnte Lösung berechnet) und zeigten Reductionskraft gegen Fehling'sche Lösung. — Um rechtsdrehende Stoffe auch in dem nach der Alkohol-extraction zurückbleibenden Rohmark nachzuweisen, wurden 5400 Grm. Rüben in Sichel-Soxhlet'schen Extractionsapparaten ausgezogen. Das getrocknete Rohmark wurde einige Stunden mit 5 Liter Wasser gekocht und abgepresst. Die ganze trübe Flüssigkeit zu klären, gelang nicht durch Filtriren. Ein Theil der Flüssigkeit, durch wiederholtes Filtriren ein wenig klarer geworden, zeigte im Quarzkeilapparat eine Rechtsdrehung von 3,83° im 200-Millimeter-Rohr. In anderen Theilen der Flüssigkeit verschwand sowohl auf Zusatz von Bleiessig als auch durch Kalkmilch und Einleiten von Kohlensäure bis zur Neutralisation jede Drehung. Es ist besonders das Verschwinden der Drehung durch Kalk und Kohlensäure bemerkenswerth, da hierdurch wahrscheinlich wird, dass in der Fabrik diese rechtsdrehenden Stoffe bei der Scheidung und Saturation vollständig gefällt werden und nicht in den Zucker übergehen. 3,3 Liter der trüben Flüssigkeit wurden auf dem Wasserbade eingedampft und der gummiartige Rückstand wiederholt mit 96proc. Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung polarisirte im 50-Millimeter-Rohr 1,2° rechts und reducirte alkalische Kupferlösung. Das in Alkohol unlösliche Gummi zeigte weder direkt noch nach vierstündigem Kochen mit Schwefelsäure (worauf die Schwefelsäure mit Baryumcarbonat entfernt und das Filtrat eingedampft worden war) Abscheidung von Krystallen, obgleich die nach dem Kochen mit Schwefelsäure vorhandene starke Reductionskraft gegen Fehling'sche Lösung sowie Drehung des polarisirten Lichtes nach rechts die Gegenwart einer Glykose (Arabinose?) anzeigte.

P. Degener¹⁾ untersuchte den Einfluss des Bleiessigs auf das optische Verhalten einiger Nichtzuckerbestandtheile der Rübensäfte. Versuche ergaben, dass die Linksdrehung des Asparagins in wässriger Lösung durch Bleiessig in eine Rechtsdrehung verwandelt wird, welche, bei einem Ueberschusse von Bleiessig, von der des Rohrzuckers nicht sehr unterschieden ist. Als Ueberschuss des ersteren sind auf 0,40 Grm. Asparagin 10 Kubikcentim. des letzteren zu betrachten. Eine Umkehrung der Rotation erfolgt aber schon durch wenige (5 bis 10) Tropfen bei Anwesenheit beträchtlicher Mengen des Asparagins; nur ist der Drehungsbetrag dann nicht so gross. Die Lösungen des Asparagins mit Bleiessig versetzt zeigen, wahrscheinlich durch allmähliche Entstehung von Asparaginsäure und damit verbundene Ausscheidung von Bleihydrat, die Erscheinung des Nachtrübens in unangenehmer Weise, so dass die Polarisation dadurch mitunter sehr erschwert und unsicher gemacht wird. Dasselbe ist übrigens bei den meisten der nachfolgend beschriebenen Substanzen der Fall. In den Rübensäften ist das Asparagin links drehend, bei der Klärung mit Bleiessig wird es stark

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 121.

rechts drehend, somit als Rohrzucker in Rechnung gestellt. Bei Verwendung von Alkohol und Bleiessig bleibt eine geringe Drehung nach rechts, mit Alkohol allein geringe Linksdrehung. — Die schwache Linksdrehung des asparaginsauren Kalis wird durch Bleiessig in eine äusserst starke Rechtsdrehung umgewandelt, welche $3\frac{1}{2}$ bis 4 Mal gross ist wie die eines gleichen Gewichtes Rohrzucker, wenn der Bleiessig im Ueberschusse vorhanden ist. Eine Umkehrung der Drehung wird durch Bleiessig auch in geringen Mengen immer hervorgerufen. Beim Zusatze des letzteren erfolgt zunächst keine Fällung; dann tritt eine solche von Bleihydrat ein und letzteres löst sich im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf. Alkohol erhöht das Drehungsvermögen des asparaginsauren Kalis bedeutend, so dass es bei einem Alkoholverhältnisse von 1 : 3 halb soviel Rohrzucker verdecken kann, als Asparaginsäure vorhanden ist. Bei einem Alkoholverhältnisse 1 : 3 ist die Polarisation des asparaginsauren Bleies = 0, in an Alkohol ärmeren Flüssigkeiten ist sie aber zu bedeutend, als dass sie zu vernachlässigen wäre. — Glutaminsäure dreht nach rechts. In Alkohol ist sie nicht löslich, mindestens inactiv; der grösste Theil wird bei Alkoholzusatz an wässriger Lösung ausgefällt. Das Kalisalz ist dagegen löslich in Alkohol, wenigstens in wässrigem. Kali, selbst in so geringen Mengen zugesetzt, dass die Lösung der Säure noch sauer reagirt, vermindert die Rechtsdrehung, bis schliesslich eine schwache Linksdrehung daraus wird. Die Kali haltige alkoholische Lösung dreht nur noch ausserordentlich schwach. Bleiessig verwandelt die Rechtsdrehung der freien Säure in eine starke Linksdrehung und fällt dieselbe nicht aus. Alkohol erzeugt in solcher Lösung einen Niederschlag, ohne dass dadurch die Linksdrehung verschwände; dieselbe wird vielmehr eher um ein Geringes erhöht. — Die Linksdrehung der Aepfelsäure in alkalischer Lösung ist sehr von der Concentration und dem Alkalizusatze abhängig. In Alkohol verliert die Aepfelsäure ihr Drehungsvermögen. Die äpfelsauren Salze sind in Alkohol unlöslich. Wenige Tropfen Bleiessig erhöhen die Linksdrehung so unbedeutend, dass die dadurch verursachte Drehung nicht mehr als $0,2^{\circ}$ beträgt; der grösste Theil des Bleimalates fällt aus. Ein sehr grosser Ueberschuss von Bleiessig löst das Malat, wenigstens theilweise, und es tritt eine ausserordentlich starke Linksdrehung ein. In Alkohol im Verhältnisse 1 : 3 fällt äpfelsaures Blei vollkommen aus. Die Aepfelsäure ist somit, was die Alkoholmethoden anlangt, als unwesentlich zu bezeichnen. In wässrigen Lösungen unter Verwendung von Bleiessig kann sie zu nicht sehr grossen Fehlern Veranlassung geben. — Geringe Mengen Arabinsäure sind ohne Einfluss auf die Polarisation; bei grösseren Mengen kann der Fehler sehr wohl bemerklich werden, indem die links drehende Substanz rechts drehend wird. Alkohol sowie Alkohol und Bleiessig fällen die Arabinsäure vollständig aus. — Weinsäure ist ohne Einfluss. — Das rechts drehende Saccharin wird durch Alkalihydrat schwach links drehend, durch kohlensaure Alkalien ebenfalls und zwar schon ohne Kochen. Bleiessig lässt Rechtsdrehung

des Saccharins wenn auch vermindert bestehen; bei längerem Stehen verschwindet sie allmählich und geht in schwache Linksdrehung über und es berechnet sich dieselbe gegenüber der des Saccharins mit $\alpha_D = + 93,8^\circ$ zu $50,32^\circ$ bezieh. $49,66^\circ$. In Alkohol ist anscheinend die spezifische Drehung des Saccharins ein wenig höher, jedenfalls nicht niedriger als in Wasser. Aus alkoholischen Lösungen fällt Bleiessig Saccharin nicht aus. Saccharin wird also weder durch Alkohol, noch durch Bleiessig, noch durch beide zugleich sicher ausgeschieden und führt es daher bei allen jetzigen Untersuchungsmethoden zu Fehlern, wenn es vorhanden ist. — Aus wässerigen Lösungen wird Eiweiss durch Bleiessig nicht gefällt; bei Zusatz weniger Tropfen bleibt die Linksdrehung ziemlich, bei einem Ueberschusse ganz erhalten. Alkohol mit und ohne Bleiessig (vor diesem zugesetzt), in der Kälte wie in der Wärme, fällt das Eiweiss vollkommen aus; dasselbe kann daher nur bei wässerigen Polarisationen zu Fehlern führen.

Bei Polarisationen in wässriger Lösung sind die in Raffinaden und erstem Produkte enthaltenen Nichtzuckerstoffe, mit Ausnahme eines etwaigen Gehaltes an Invertzucker, wegen ihrer geringen Menge ohne Bedeutung für die Polarisation der Lösungen und der Bleiessig hat hier wesentlich nur als Klär- und Entfärbungsmittel zu dienen. Bei allen übrigen Rohstoffen und Produkten dagegen ist der Einfluss des Bleiessigs auf die Polarisation nicht zu vernachlässigen; vielmehr ist derselbe so bedeutend, dass die Polarisation mit Bleiessig geklärter wässriger Lösungen nunmehr vollständig verlassen werden sollte. Von den untersuchten Stoffen, welche wohl zugleich die wesentlichsten des optisch activen Nichtzuckers bilden dürften, werden schon durch geringe Mengen Bleiessig in ihrer Polarisation beeinflusst: Asparagin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Saccharin, Eiweiss, und zwar derart, dass sie, mit Blei entweder nicht, oder nur zum Theile ausfallend, entweder im gleichen oder entgegengesetzten Sinne wie Rohrzucker und in mehr oder weniger beträchtlichem Maasse circularpolarisirend auftreten; dass sie aber bei Anwesenheit grösserer Mengen des Klärungsmittels zu weit grösseren Unterschieden Veranlassung geben können, schon dann, wenn wir den zu untersuchenden Lösungen 0,1 ihres Volumens an Bleiessig zusetzen; insbesondere sind in diesem Falle störend Asparagin- und Glutaminsäure, in etwas geringerem, aber immer noch sehr erheblichem Grade: Asparagin, Saccharin, Eiweiss. Geringe Mengen Aepfelsäure, Arabinsäure und Weinsäure werden zwar von wenig Bleiessig ausgefällt, aber schon bei dem allgemein angewendeten 0,1 Volumen geht ein Theil der Bleisalze wieder in Lösung. — Man kann somit nach dem alten Untersuchungsverfahren keine zuverlässigen Ergebnisse über den Zuckergehalt von Rübensäften, Füllmassen und Melassen, sowie von Nachprodukten und Melassen-entzuckerungslaugen erwarten. Auch die Alkoholklärung unter gleichzeitiger Anwendung von Bleiessig kann die Beeinflussungen der Polarisation seitens optisch activen Nichtzuckers nicht vollständig aufheben. Wenn auch die Bleiverbindungen der Aepfelsäure, Arabinsäure und

Weinsäure sowie des Eiweiss auch bei Bleiessigüberschuss in einem Gemische von 3 Th. absolutem Alkohol und 1 Th. wässriger Lösung unlöslich sind und somit für die Polarisirung wegfallen, wenn auch Asparagin und Asparaginsäure unter gleichen Verhältnissen nahezu sicher und vollständig ausfallen, so bleiben noch einzelne Verbindungen übrig, besonders Glutaminsäure und Saccharin, wahrscheinlich auch Glutamin und vielleicht noch andere, bisher nicht untersuchte Verbindungen, welche sich anders verhalten. Rechnet man dazu, dass von Asparagin und Asparaginsäure keine Drehungswerthe dazu kommen können, besonders von dem ersteren, so sind die Unregelmässigkeiten gross genug, um nach einer Verbesserung der Methode zu suchen. Der Grad von wahrscheinlicher Richtigkeit, welchen die Alkoholmethoden unter Anwendung mässiger Mengen Bleiessig und bei ganz genauer Einhaltung des Verhältnisses, 3 Vol. absoluten Alkoholes auf 1 Vol. Zuckerslösung, erreichen lassen, ist gegenüber den bisherigen Methoden aber so bedeutend höherer, dass wir dennoch, bis wir vielleicht noch Vorkommeneres kennen lernen werden, uns des Alkoholes in noch viel ausgedehnterem Maasse bedienen müssen als bisher. — Zweckmässig scheint es somit vorläufig bei der Alkohol-Bleipolarisation zu bleiben, obwohl die Rechtsdrehung des saccharinsäuren Bleies bei sofortiger Polarisirung grösser ist als die Linksdrehung des entsprechenden Kalisalzes und die Linksdrehung des glutaminsäuren Bleies stärker als die des glutaminsäuren Kalis. Dagegen ist die Drehung des asparaginsäuren Kalis in Alkohol fast ebenso stark als die aller zuletzt genannten Stoffe und die der Aepfelsäure, zwar gleichfalls nach links gerichtet, vermehrt bei Anwesenheit von Asparaginsäure oder Glutaminsäure sowie Saccharin deren Drehung. Die Alkoholpolarisationen werden somit in Rücksicht auf diese Stoffe zu niedrig, die Alkohol-Bleipolarisationen in Rübensäften u. dgl. gleichfalls zu niedrig, in Saccharin haltigen Produkten aber durch die rechts drehende Bleiverbindung jenes beeinflusst zu erscheinen. Die Ablenkungswinkel des Asparagins und Saccharins in Gegenwart von Bleiessig verändern sich bei längerem Stehen allmählich. — Wenn bei den Alkoholverfahren die Polarisirungen der Rübensäfte zu niedrig erscheinen lassen, so hat dies auf die Ausbeuteberechnung an Füllmasse aus den Rüben keinen unwesentlichen Einfluss, sobald auch hier mit Alkohol gearbeitet wird; denn es findet sich zwar dieselben Stoffe oder ähnlich sich verhaltende Abkömmlinge in derselben wieder; aber aus dem durch Alkohol wie durch Alkohol und Blei entfernbaren Asparagin (und wahrscheinlich Glutamin) sind jetzt die durch Alkohol nicht entfernbaren entsprechenden Säuren gewonnen, von denen wiederum nur Asparaginsäure durch Alkohol und Blei entfernt wird. Neu hinzugekommen kann ferner sein: Saccharin. Die Polarisirung der Füllmasse wird also der der Rüben nicht entsprechen können. Diese Unterschiede ziehen sich naturgemäss durch die weitere Fabrikation hindurch, um schliesslich in Melasse und fertigen Zucker den höchsten Grad zu erreichen. Ein grosser Theil der sogenannten un-

erklärlichen Verluste findet seine Erklärung durch derartige Polarisationsänderungen in Folge von Zersetzungen, welche durch die Einwirkung der Reinigungsprocesse stattgefunden haben; noch bedeutender treten diese bei der Polarisation auf. — Bei der Beaufsichtigung der Arbeit einer Zuckerfabrik gelangt man zu vergleichbaren Ergebnissen, wenn man alle Produkte auf dieselbe Weise untersucht. Man kann mit Alkohol und Bleiessig geklärte Rübensäfte nicht mit Füllmassenpolarisationen ohne Alkohol vergleichen. Wie nothwendig es ist, auch den Zuckergehalt von zum Verkaufe bestimmten Melassen u. dgl. genau zu bestimmen, ergibt sich auch daraus, dass eine Melasse je 8 Mal von zwei Chemikern untersucht wurde, welche nicht wussten, dass es dieselbe Melasse sei und 16 verschiedene Zuckergehalte fanden. Auch hierfür ist das Alkohol-Bleiverfahren zu empfehlen. — Wenn man von Füllmassen, Nachprodukten, Melassen das Normalgewicht abwägt, auf 100 Kubikcentim. mit Wasser verdünnt, 25 Kubikcentim. der filtrirten Lösung abmisst und nach Zusatz von 5 bis 20 Tropfen Bleiessig mit absolutem Alkohol zu 100 Kubikcentim. auffüllt, so hat man, wenn man das Volumen von 26,048 Grm. Zucker oder Melasse rund gleich 16 Kubikcentim. annimmt, in den 100 Kubikcentim. alkoholischer Lösung: 4 Kubikcentim. Zucker (und Nichtzucker), 21 Kubikcentim. Wasser und 75 Kubikcentim. absoluten Alkohol, ohne Berücksichtigung der hier nicht ins Gewicht fallenden Contraction also 100 Kubikcentim. 78procentigen Alkohol, welcher 6,51proc. Zucker zu lösen hat. Nach Scheibler ist dies aber sehr wohl möglich. Ein einfaches Mittel, in dieser Richtung noch grössere Sicherheit zu erlangen, läge darin, die wie beschrieben erhaltene Flüssigkeit auf 110 Kubikcentim. mit 80proc. Alkohol zu verdünnen und die Polarisation um 0,1 zu vermehren. Die Polarisation dieser Lösungen wäre alsdann am besten in 400-Millimeter-Röhren vorzunehmen. Dass auch die Verdünnung der Beobachtungsfehler multiplicirt wird, ist wohl gegen die sonstigen Vortheile in Kauf zu nehmen. — Ausgelaugte Schnitzel wären warm auszuwaschen oder auszuziehen, ebenso Schlamm, Abstüß- und Condenswasser aber entweder wie gewöhnlich zu polarisiren, oder vorher auf den 4. Theil des Volumens einzudampfen und dann mit Alkohol und 1 bis 2 Tropfen Bleiessig zur Marke aufzufüllen. Melasseentzuckerungslaugen werden 4fach mit Alkohol verdünnt und dann wie oben polarisirt. — Das Inversionsverfahren von Clerget setzt voraus, dass ausser Rohrzucker keine Stoffe zugegen sind, welche durch Säuren ihr Polarisationsvermögen ändern. Asparagin und Asparaginsäure drehen aber neutral oder alkalisch links, sauer stark rechts, Glutaminsäure verhält sich umgekehrt, Saccharin dreht als Kaliverbindung nach links, in saurer sehr stark nach rechts u. s. w. — Berücksichtigt man ferner die Beobachtung G u b b e ' s (vgl. J. 1884. 869), dass die Polarisation des Invertzuckers in sauren Flüssigkeiten verschiedener Concentration verschieden ist, so wird man durch Inversion den wahren Zuckergehalt von Melassen u. dgl. nicht bestimmen können. Anwendung von Oxalsäure als invertirende Säure einerseits und nach-

herige Neutralisation mit kohlensaurem Kali andererseits könnten vielleicht Einiges dabei bessern. — Indessen kann man sich einfacher von der Anwesenheit einzelner optisch activer Substanzen, wie Asparagin u. dgl. dadurch überzeugen, dass man die Zuckerlösungen kalt (20°) mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure ansäuert und rasch polarisirt. Eine Aenderung der Drehung, gegenüber der Polarisation, welche man mit einer ohne allen Zusatz bereiteten Lösung desselben Produktes erhielt, gibt Aufschluss über die Anwesenheit mehr oder weniger bedeutender Mengen optisch activen Nichtzuckers. Ebenso wird dieser Nachweis geführt dadurch, dass man nach Clerget invertirt und sowohl unmittelbar, als nach genauer Neutralisation mit kohlensaurem Kali polarisirt.

Raffinose. Syrup von Rohrzucker, welcher aus Melasse mittel Strontian hergestellt war, hatte sich mit zahllosen feinen Nadeln erfüllt, welche, wie B. Tollens¹⁾ fand, keine Aehnlichkeit mit gewöhnlichem Rohrzucker hatten. Um die Krystalle zu gewinnen, wurden 3,7 Kilogr. Melasse mit 1750 Grm. Alkohol von 95 Proc. und 400 Grm. Wasser so dass die Flüssigkeiten sich mischten, verrührt, wodurch ermöglicht wurde, die Masse zu filtriren, ohne dass die Krystalle sich erheblich lösten. Der so erhaltene Krystallbrei lieferte nach starkem Auspressen und nach vielfachem Umkrystallisiren gegen 60 Grm. weisse Nadelchen. Diese an der Luft getrockneten Krystalle schmolzen bei raschem Erhitzen auf 100°, jedoch nicht bei 100° und sogar nicht bei 130°, wenn sie vorher längere Zeit bei 60 bis 80° getrocknet worden waren. Unter Schwefelsäure verloren die Krystalle 3,2 bis 3,4 Proc. Wasser, worauf das Gewicht unverändert blieb und bei nachher erfolgendem Erhitzen auf 100° noch so viel Wasser fortging, dass der Gesamtverlust 14,7 bis 15 Proc. betrug. Die Elementaranalyse führte zur Formel $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3H_2O$. Die Polarisation ergab für eine 9,5986proc. Lösung im Landolt-Laurent'schen Apparate, sowie eine solche von 5 Grm. zu 50 Kubiccentim. im Schmidt u. Haensch'schen Halbschattenapparate eine spezifische Drehung $(\alpha)_D = 102,5$ bis 103° , wobei sich Birotation nicht zeigte. Durch Erhitzen der obigen 9,6proc. Lösung mit etwas Schwefelsäure wurde die Polarisation auf weniger als die Hälfte herabgedrückt, nämlich auf 45° . Fehling'sche Lösung wurde erst nach vorherigem Erhitzen der Verbindung mit Säuren reducirt. Diese Eigenschaften stimmen zu denjenigen eines von Loiseau (vgl. J. 1876. 748) hergestellten Zuckers, der Raffinose. — Dieses Vorkommen der Raffinose erklärt den auffälligen Umstand, dass bei der Untersuchung einiger zu neuester Zeit hergestellten Zuckerprodukte letztere stärker polarisiren, als ihrem Gehalte an Rohrzucker entspricht. Zu diesen Produkten gehört besonders ein ungewöhnlich krystallisirt auftretender Rohrzucker, welcher aus Rübenmelasse mit Hülfe von Strontiumhydrat gefällt und nach Trennung von der genannten Base krystallisirt worden ist; denn er berechnet sich zuweilen nach der Polarisation, obgleich die Probe augen-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 26 u. 2611.

scheinlich nicht ganz rein ist, 100 oder gar mehr als 100 Proc. reiner Zucker. Diese Eigenschaft, höher zu polarisiren, ist nun den Melassen, welche von den oben genannten Zuckern stammen, in noch höherem Maasse zu eigen, ohne dass bisher der Grund der hohen Polarisation bekannt gewesen ist, so dass der Name „Pluszucker“ für die hypothetische Ursache des genannten Umstandes gebräuchlich ist. Dieser gesuchte „Pluszucker“ ist also ganz oder vorwiegend die stärker als Rohrzucker drehende Raffinose. Es scheint, dass die Raffinose ebenfalls die merkwürdige Eigenschaft zeigt, die Krystallisation des Rohrzuckers so zu beeinflussen, dass die Krystalle sich auf andere Weise, als es gewöhnlich geschieht, ausbilden, so dass sie mehr in die Länge gezogen säulenartig erscheinen. — Nach weiteren Versuchen gab Raffinose $[\alpha]D = 104^\circ$, nach kurzem Erwärmen mit etwas Säure $= 48$ bis 49° . Die Raffinose gährt mit Hefe leicht und gibt annähernd ebenso viel Alkohol als Rohrzucker. Wenn man in Bechergläsern von bestimmter Grösse je 5,5 Grm. Raffinose oder 5 Grm. Galactose, Milchzucker oder Gemenge von Glycosen mit 60 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,15 spec. Gew. im Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit auf etwa $\frac{1}{3}$ verdampft ist, erhält man aus Galactose 74 bis 77 Proc., aus Milchzucker 36 bis 38 Proc., aus Gemengen von Galactose oder Milchzucker mit Dextrose die sich für die vorhandenen Mengen Galactose oder Milchzucker berechnenden Mengen und aus Raffinose 22 bis 23 Proc. bei 100° getrockneter Schleimsäure. Diese 22 bis 23 Proc. Schleimsäure sind nun nicht mit der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3H_2O$, wohl aber genau mit $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$ zu vereinigen, wenn man annimmt, dass eine Galactosegruppe $C_6H_{12}O_6$ darin vorhanden ist bezieh. mit Säuren daraus entsteht; denn diese muss, wie die zahlreichen Versuche mit Gemengen gezeigt haben, ebenso wie die Galactose selbst etwa 75 Proc. Schleimsäure liefern und folglich ergeben 180 Galactose, d. h. die in 594 (dem Molekulargewicht $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$) enthaltene Menge 135 Schleimsäure; letztere entstehen also aus 594 Raffinose, was 22,7 Proc. ausmacht. Die Zusammensetzung der Natriumverbindung, sowie die Beobachtung, dass, obgleich Raffinose in der Wärme so ausserordentlich löslich in Wasser ist, sie sich doch mit kaltem Wasser nur langsam löst und langsam wieder krystallisiert, während der Rohrzucker z. B. fast augenblicklich im Wasser schmilzt, deutet dagegen darauf, dass die Formel eine grössere sein muss, so dass Raffinose sich den höher in der Reihe stehenden Stoffen, wie z. B. Amylodextrin oder Inulin nähert, welche sich ähnlich verhalten. Am besten mit diesem Verhalten passt die Formel $C_{36}H_{64}O_{32} \cdot 10H_2O$. — Da die aus Eucalyptusmanna hergestellte Melitose sich genau so verhält wie Raffinose, so dürfte es sich empfehlen, zu dem alten Namen Melitose zurückzukehren.

C. Scheibler ¹⁾ hat gefunden, dass der nach dem neueren Strontianverfahren (S. 722) aus Melasse gewonnene Zucker niemals die lang ge-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1400 u. 1779.

streckten säulenförmigen Krystalle zeigt wie der nach anderen Verfahren aus Melasse erhaltene. Dies erklärt sich daraus, dass bei der Fällung von Monostrontiumzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO \cdot 5H_2O$, die Raffinose in Lösung bleibt. — Zur Herstellung von Raffinose wurde aus Melasse in lang gestreckten Krystallen erhaltener Zucker in Wasser gelöst, mit soviel Strontiumhydrat versetzt, dass sich beim Erkalten der Lösung Monostrontiumzucker abschied. Die Krystallausscheidung wurde hierauf von der Mutterlauge auf einem Absaugefilter mit Hülfe der Wasserluftpumpe getrennt und nur wenig gewaschen. Die erhaltene Mutterlauge, welche durch den getrennten Monostrontiumzucker etwa 75 Proc. Zucker weniger als die ursprüngliche Lösung, dafür aber alle Raffinose enthält, wurde nun kochend mit einem Strontiumüberschusse nach D. R. P. Nr. 15 385 (vgl. J. 1882. 245) behandelt, dadurch der Rohrzucker und die Raffinose zusammen gefällt, heiss abgesaugt, mit 10proc. kochender Strontiumlösung ausgewaschen und so von Salzen und Nichtzucker befreit. Das Rohrzucker-Raffinosesaccharat wurde hierauf mit Kohlensäure zerlegt und dabei eine farblose reine Lösung erzielt, welche den scheinbaren Reinheitsquotienten von 103,3 zeigte. Durch 2malige Wiederholung dieses Verfahrens stieg der scheinbare Reinheitsquotient auf 109,2. Um aus diesem an Raffinose reichen Syrup letztere abzuscheiden, erwärmt man auf dem Wasserbade, tröpfelt so lange Alkohol zu, bis die entstehende Trübung eben nicht mehr verschwindet, und lässt erkalten. Nach 10 bis 12 Stunden hat sich alsdann am Boden des Gefässes eine syrupöse Schicht abgelagert, welche reich an Raffinose und arm an Rohrzucker ist, während die überstehende alkoholische Lösung die Hauptmenge des Rohrzuckers und dafür nur wenig Raffinose enthält. Die ausgeschiedene syrupöse Schicht löst man in wenig Wasser und reinigt sie durch wiederholte Ausfällung mit Alkohol noch 1 oder 2 Mal, um sie von gewöhnlichem Zucker möglichst zu befreien. Zuletzt löst man sie in sehr wenig Wasser und versetzt in der Kälte tropfenweise mit Alkohol unter Umschwenken so lange, als die entstehende Trübung eben noch verschwindet, verschliesst den Kolben, um Verdunstung zu verhindern und überlässt die Lösung sich selbst. Nach mehreren Tagen beginnt dann die Raffinose sich in feinen, meist zu kleinen Warzen oder Büscheln vereinigten Nadeln auszuschcheiden, welche sich nach und nach zu Krystallkrusten vermehren. — Weitere Versuche zeigten, dass sich die sogen. Gossypose aus Baumwollsamenskuchen genau so verhält als die Raffinose. Für $(\alpha)D$ wurde 103,9 gefunden, welche durch Inversion rasch auf 53,3 fiel, dann aber sehr langsam abnahm, anscheinend durch weitere Zersetzung der Inversionsprodukte. Die Raffinose wird schon durch einfache Erwärmung bei einer Temperatur in der Höhe von 100° invertirt oder so verändert, dass sie aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul abscheidet und sich mit Alkalien stark bräunt; sie ist also nicht so beständig wie der Rohrzucker und wird viel früher eine Veränderung erleiden als dieser. Dem entsprechend werden Rüben sich um so rascher und leichter in den Mieten verändern, je reicher an Raffinose sie sind.

Es ist wahrscheinlich, dass gewisse Rübenabarten, namentlich die hoch polarisirenden, einen besonderen Reichthum an Raffinose besitzen; man weiss aber, dass gerade die hoch polarisirenden Rüben sich in den Mieten schlecht halten. Solche hoch polarisirende Rüben pflegt man saftarm zu nennen, weil die Zuckerausbeute aus denselben nicht völlig ihrer hohen Polarisation entspricht; aber zukünftige Untersuchungen dürften lehren, dass nicht Saftarmuth, sondern Raffinosereichthum die hohe Polarisation solcher Rüben bedingt. (Hierher gehören vielleicht die Vilmorinrüben.) Hiernach würden die Bestrebungen, immer höher polarisirende Rüben zu züchten, nicht ganz ohne Bedenken sein. Dass manche Zucker (namentlich Nachprodukt), welche alkalisch reagiren und keine oder nur eine geringe Reaction gegen Kupferlösung zeigen, bei der Wasserbestimmung durch Austrocknen bei 100° sich stark braun färben und dabei einen so hohen procentigen Gehalt an Wasser ergeben, wie man denselben nach dem äusseren Ansehen oder nach dem Gefühle (Griff) nicht erwarten würde, sowie, dass die erhaltenen braunen Trockenrückstände darauf ganz erheblich Kupferoxydul fällen, wird ebenfalls auf einen Gehalt an Raffinose zurückzuführen sein. Voraussichtlich wird sich diese Erscheinung zu einer qualitativen Probe auf Raffinose eignen.

E. O. v. Lippmann¹⁾ hat mittels Strontian unmittelbar aus Rübensaft Raffinose abgeschieden. Durch das Vorkommen der Raffinose in der Rübe wird die in Frankreich noch immer übliche Zuckerbestimmung durch Inversion ganzer Rübenscheiben völlig hinfällig und es verliert auch die Polarisation ihre Zuverlässigkeit als alleinige Richtschnur für den Samenzüchter. Um jedoch den Grad der Fehler kennen zu lernen, welche hierbei in Folge der Anwesenheit von Raffinose begangen werden, wird es zunächst erforderlich sein, quantitative Trennungsmethoden auszubilden; denn es ist keineswegs gelungen, soviel Raffinose aus Melassen u. dgl. abzuscheiden, dass deren Menge der Polarisationsdifferenz, wie sie z. B. schon die optische Inversionsmethode ergibt, entspricht, oder etwa in der Rübenzuckerfabrikation den Verlust an Zuckerausbeute bezieh. die anscheinend grossen unbestimmten Verluste ausgleicht. — Löst man 1 Th. Raffinose und 1 Th. reine Raffinade zusammen in Wasser auf und lässt in einem Schälchen langsam krystallisiren, so erhält man über 100 polarisirende Zuckerkrystalle von dem bekannten säulenförmigen Aussehen mit zugespitzten Endflächen; diese Wirkung ist selbst dann noch deutlich erkennbar, wenn auf 1 Th. Raffinose 12 Th. Raffinade genommen werden.

Zum Nachweise von Raffinose in Melasse bringt man nach Pellet und Biard²⁾ 10 Grm. Melasse mit 5 Kubikcentim. höchst concentrirtem Bleiessig (specifisches Gewicht über 1,5) in ein 100 Kubik-

1) Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 302, 382, 1310, 1646; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 3087 u. 3335.

2) Journ. de fabr. de sucre 26 S. 22.

centim.-Kölbchen, mischt, setzt bis zur Marke 100 Alkohol von 90 bis 92 Proc. und bis zur Marke 110 alkoholischen Bleiessig zu, schüttelt, filtrirt und polarisirt; nur etwa 80 Proc. der vorhandenen Raffinose sind ausgefällt (bei Anwendung stärkeren Alkoholes etwas mehr), so dass das Ergebniss nur sehr annähernd richtig ist. Enthalten Melassen sehr wenig Raffinose, so ist es zweckmässig, diese zunächst nach Scheibler mittelst Strontian zu isoliren, die saturirte eingedickte Lösung dann mit Alkohol und Bleiessig zu fällen, das Bleisalz mittels Wasser auszuziehen und die Raffinose nach Zerlegung desselben mit Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff polarimetrisch zu bestimmen; selbstverständlich sind auch auf diesem Wege genaue Werthe nicht zu erhalten. Dies gilt in noch weit höherem Grade für Pellet und Biard's Methode, Rohrzucker, Raffinose r und Saccharin s neben einander durch Inversion mit Essigsäure zu bestimmen. Bezeichnet man mit t die Temperatur, mit A die direkte Polarisation, mit B die nach der Inversion (es werden hierbei nur 66,7 der Raffinose invertirt), mit g den Gesamtgehalt an invertirten Zuckerarten und setzt die Drehungen für Zucker $= 1$, für Raffinose $= 1,59$, für Saccharin $= 1,38$, für Invertzucker $= -0,418$ bei 10°, mit Zunahme von 0,00475 für 1°, und für invertirte Raffinose $+0,667$, so hat man:

$$A = z + 1,59 r + 1,38 s$$

und

$$B = \frac{z}{0,95} (-0,418 + 0,00475 t) + 0,667 r + 1,38 s \text{ und}$$

$$g = \frac{z}{0,95} + 0,667 r.$$

Hieraus findet man:

$$z = \frac{0,833 g - 0,63175 (A - B)}{0,00315875 t - 0,03287}, r = \frac{0,95 g - z}{0,667}, s = \frac{A - z - 1,59 r}{1,38}.$$

Mit Recht weisen die Verfasser darauf hin, dass schon kleine Fehler der Ergebnisse ungenau machen müssen und, da Beleganalysen mit Hülfe dieser Formeln, in denen so ziemlich keine einzige wirklich genau bestimmte Grösse vorkommt, nicht vorliegen, wird man dieselben wohl nur als Vorschlag betrachten dürfen und besser thun, zunächst die Eigenschaften der Stoffe genau zu studiren und erst dann Trennungsmethoden auf dieselben zu gründen.

Pellet und Biard halten ferner die Angabe von Le play¹⁾ für wahrscheinlich, dass die Raffinose lediglich ein Zersetzungsprodukt eines optisch neutralen Zuckers sei, was nach obigen Untersuchungen nicht richtig ist. Sie heben ferner hervor, dass bei der Untersuchung von Melasse die Inversion mit Essigsäure nach Reichard und Bittmann keine genauen Zahlen geben kann, da die invertirte Raffinose noch immer stark rechts dreht²⁾.

1) Bullet. de l'Assoc. des chim. 3 S. 106.

2) Vgl. Sucrerie indig. 25 S. 505.

Loiseau¹⁾ hat wiederholt beobachtet, dass aus den Mutterlaugen der Melassenentzuckerung bei längerem Stehen in kühlen Räumen Raffinose auskrystallisirt.

Beauduin²⁾ will in belgischen Rüben 0,2 bis 0,7 Proc. Raffinose gefunden haben, eine Angabe, welche wohl noch der Bestätigung bedarf.

Degener³⁾ ist der Ansicht, dass der sogen. Pluszucker nicht ausschliesslich auf Raffinose zurückzuführen ist, dass vielmehr beim Verdampfen der Säfte Zucker zersetzt wird (vgl. S. 713).

Die Frage der Invertzuckerbestimmung ist nach Bodenbender⁴⁾ namentlich deshalb wichtig, weil sie der englische Handel beansprucht. Man bestimmt den Invertzucker aus der Menge des in alkalischer Lösung ausgeschiedenen Kupferoxyduls. Nun finden sich aber in den Rübensäften Stoffe, welche ebenfalls Kupferoxydul abscheiden. So gaben bei seinen Versuchen über Elution die sämtlichen Säfte durch den ganzen Fabrikbetrieb hindurch eine Ausscheidung von Kupferoxydhydrat. Es war vollständig ausgeschlossen, dass dies Invertzucker sein könne, denn die geringsten Mengen von Invertzucker mussten durch die Wirkung des Aetzkalkes in den Processen der Elution vollständig zerstört werden. Wenn trotzdem die Erscheinung auftrat, dass solche Säfte Kupferoxydul reducirten, also wie Invertzucker wirkten, so lag schon darin ein sicherer Beweis, dass es Invertzucker nicht sein konnte, denn der Invertzucker wird durch Natronlauge sowohl, als durch Kalk hinsichtlich seiner Eigenschaft, Kupferoxyd zu reduciren, vollständig zerstört und geht in andere Produkte über. Schon aus diesem Grunde ist die Kupferoxydmethode nicht anwendbar. Der betreffende Stoff, welcher noch nicht näher untersucht ist, unterscheidet sich von dem Invertzucker dadurch, dass er im Fabrikbetriebe hinsichtlich seiner Eigenschaft, Kupferoxyd zu reduciren, nicht zerstört wird, sondern diese Eigenschaft behält, folglich in den Zuckern und Melassen mit derselben Eigenschaft auftreten muss. Es wird also darauf ankommen, Methoden zu finden, die es gestatten, sowohl den Invertzucker wie diesen Körper neben einander zu bestimmen. Dies kann annähernd dadurch geschehen, dass man den fraglichen Zucker vor und nach dem Kochen mit Natronlauge mit Fehling'scher Lösung behandelt. Ferner wird Invertzucker durch Natronlauge stark gefärbt, gebräunt, während die andere fragliche Substanz diese Erscheinung nicht in dem Maasse besitzt. Allerdings beziehen sich diese Bestimmungen auf chemisch reinen Invertzucker, für welchen dieselben ergaben, dass Abweichungen von 0,05 Proc. erkennbar sind. Nun ist es aber, wie bei allen colorimetrischen Methoden, schwierig, sich einen unveränderlich bleibenden Maassstab zu verschaffen. Bodenbender hat übrigens noch keinen Zucker gefunden, welcher nicht unter

1) Journ. des fabr. de sucre 26 S. 22.

2) Sucrierie Belge 14 S. 175.

3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 593.

4) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 625.

gewissen Bedingungen Kupferoxyd reducirt. Wenn einzelne Zucker und Melassen die Reaction nicht geben, so enthalten sie durchweg Ammoniak, welches bekanntlich die Ausscheidung des Kupferoxyduls verhindert. Nach den jetzt in England üblichen Verfahren kann man in jedem Zucker Invertzucker finden. — Bekanntlich wurde früher, wenn in der Analyse Invertzucker gefunden wurde, derselbe mit 20 multiplicirt und die dadurch erhaltene Zahl mit 25 Pf., um den Werth oder Unwerth eines dergleichen artigen Invertzuckers festzustellen. Jetzt hat man den Coëfficienten 20 bereits verlassen und ist auf 5 herabgegangen; vielleicht kommt man noch auf 1. Bekanntlich enthält der indische Zucker grosse Mengen von Invertzucker, ohne dass dadurch dessen Werth verringert wird. Für Raffinerien kann der Invertzucker schädlich sein, wenn er in die Raffination übergeht und ein Feuchtwerden der Brote bedingt. Deshalb arbeiten auch unsere meisten Raffinerien mit Kalk. Zugegeben, der Invertzucker hat diese Wirkung, dann wäre dieser Nachtheil durch Kochen der Säfte mit Kalk zu beseitigen. Dies würde natürlich den Nachtheil haben, dass der Invertzucker zerstört würde und dass die Zersetzungsprodukte nachher von der Knochenkohle aufgenommen werden müssten. Wenn kein anderer Nachtheil vorhanden sein sollte, so würde man diesem Invertzucker doch auch nur den Werth eines organischen Nichtzuckers beilegen können; er würde keine grösseren Nachtheile haben als der organische Nichtzucker, welcher in unseren Handelsanalysen fast niemals zum Ausdrucke kommt. Man kann den Invertzucker ja berechnen, wenn Zucker, Asche und Salze bestimmt sind; aber zum Ausdrucke kommt er nicht, der Händler legt auf ihn keinen Werth. Für diejenigen Fabriken, welche nicht mit Kalk arbeiten und die gleichzeitig indische Zucker verarbeiten und für letztere die Eigenschaft des Kalkes, den darin enthaltenen Invertzucker zu zerstören, nicht anwenden können und wollen, weil dadurch ihre Syrupe geringwerthiger würden, kann doch auch ein geringer Gehalt an Invertzucker nicht die Bedeutung haben, um denselben mit dem Coëfficienten 5 zu multipliciren. Danach ist es nicht angezeigt, dem Invertzucker einen grösseren nachtheiligen Einfluss für den Handel bezieh. für den Raffinationsprocess beizulegen als anderen organischen Substanzen.

Nach dem Beschlusse der Versammlung englischer Chemiker am 22. December 1884 soll die Bestimmung des Invertzuckers durch unmittelbare Anwendung Fehling'scher Lösung nach J. Patterson und J. W. Biggart¹⁾ erfolgen. Herzfeld bemerkt dagegen, dass nach Biggart der Zuckerlösung von vorn herein eine Invertzuckerlösung zugesetzt wird und man dann in der alten Weise titrirt. Er lässt die Zuckerlösung nebst Invertzuckerlösung in die Fehling'sche Lösung hineinfließen, kocht von Zeit zu Zeit auf und bestimmt die Endreaction mit Ferrocyankalium. Dieselbe Behandlung nimmt er mit einer

1) Sugar cane Nr. 188; Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 321.

Invertzuckerlösung vor, zieht die gefundene Zahl ab und erhält dann aus dem Unterschiede den Invertzucker. Dabei tritt der Fehler ein, dass die Fehling'sche Lösung gleichzeitig auch den Rohrzucker verändert; man muss also nach diesem Verfahren in jedem Zucker Invertzucker finden. Das hat denn auch Biggart eingesehen und hat versucht, dadurch eine Berichtigung anzubringen, dass er seiner Normal-Invertzuckerlösung von vorn herein etwas Rohrzucker zusetzt; es liegt aber auf der Hand, dass diese Berichtigung nicht eine derartige sein kann, dass sie den Fehler ganz und gar ausschliesst; derselbe wird dadurch nur verringert werden und auf jeden Fall bleibt eine grosse Unsicherheit bestehen. — Ganz zu verwerfen ist die zweite Methode von Patterson, welche darauf beruht, dass er zunächst den zu untersuchenden Zucker mit überschüssiger Fehling'scher Lösung kocht, den Ueberschuss an Fehling'scher Lösung alsdann mit Invertzuckerlösung von bekanntem Gehalt zurücktitirt. Nach diesem Verfahren kann man überall Invertzucker finden. Weder das Titrirverfahren von Soxhlet, noch das gewichtsanalytische von Meissl reicht aus, die hier in Frage kommenden geringen Mengen Invertzucker neben Rohrzucker zu bestimmen.

Pauly bestätigt letztere Angaben. Er hat Kupferlösungen hergestellt, welche an Stelle des Aetzkalis kohlensaures Kali, doppelt kohlensaures Natron, auch Chlorammonium oder ähnliche Ammoniakverbindungen enthielten; aber alle diese Versuche misslangen, so dass er zur Fehling'schen Lösung als der besten wieder zurückgekommen ist. Die Einwirkung des Rohrzuckers auf die Fehling'sche Lösung ist so bedeutend und so ausserordentlich von dem Arbeitsverfahren abhängig, dass es unbedingt nöthig ist, hier eine feste Methode zu vereinbaren. Die Einwirkung ist zunächst abhängig von der Kochdauer. Die Handelschemiker benutzen eine verschieden lange Einwirkung, indem sie einmal nur aufkochen, das andere Mal 2 Minuten und sogar 5 Minuten lang kochen. Je länger die Einwirkung des Rohrzuckers auf die alkalische Kupferlösung dauert, desto grösser wird vermuthlich der nachtheilige Einfluss. 2,6 Grm. reiner Rohrzucker gaben z. B. mit 50 Kubikcentim. Fehling'scher Lösung bei einmaligem Aufkochen einen scheinbaren Invertzuckergehalt von 0,23 bis 0,94, im Mittel 0,59 Proc., nach 5 Minuten langem Kochen von 1,84 Proc. — Gleiche Mengen Fehling'scher Lösung geben nun mit wechselnden Mengen von reinem Rohrzucker fast gleiche Mengen von Kupferoxydul. Er hat nun 2 Parallelversuche gemacht, einmal mit 10 Grm. Raffinade und dann mit 10 Grm. des zu untersuchenden Rohrzuckers; beide wurden unter ganz gleichen Bedingungen mit derselben Menge Fehling'scher Lösung gekocht, das durch chemisch reinen Rohrzucker gewonnene Kupferoxydul von dem aus dem Rohrzucker erhaltenen abgezogen und aus dem Unterschiede die Menge des Invertzuckers berechnet. In dem einen Falle, als 2,6 Grm. Raffinade und 2,6 Grm. Rohrzucker angewendet wurden, erhielt er beide Mal einen scheinbaren Gehalt von 1,05 Proc. Invertzucker; dies gab also keinen Invertzucker. In dem zweiten Falle, wo 10 Grm. Raffinade

und 10 Grm. Rohzucker zum Vergleiche kamen, lieferte die Raffinade sogar mehr scheinbaren Invertzucker, nämlich 0,56 Proc., der Rohzucker nur 0,49 Proc.; also enthielt der Rohzucker scheinbar 0,07 Proc. Invertzucker weniger als die Raffinade. Pauly führt dies darauf zurück, dass in dem Rohzucker Stickstoff haltige Bestandtheile enthalten sein mögen, welche die Ausscheidung des Kupferoxyduls beeinflussten und thatsächlich verhinderten.

Nach Stammer ist der Invertzucker in der Raffinerie mit Recht ein sehr gefürchteter Feind, nicht sowohl wegen der geringen Menge, welche etwa in dem eingeschmolzenen Rohrzucker enthalten sein kann, sondern weil sich in den Produkten, welche mit einem geringen Invertzuckergehalte verarbeitet werden, dieser Invertzucker schleunig vermehrt und zwar in dem Maasse, als die Temperatur der Jahreszeit höher ist. Er bemerkt, dass die besten und feinsten Zucker, die russischen Raffinadenzucker, keinen Invertzucker enthalten, wenigstens nicht nach der Probe, wie man sie gewöhnlich in den Raffinerien zu machen pflegt, dass aber, wenn man in den Zuckern zunehmende Mengen von Invertzucker bemerkt, die höchste Gefahr ist, dass die Brote feucht werden. Colonialzucker wird nicht Invertzucker, sondern Traubenzucker enthalten.

H. Schulz hebt hervor, dass Zucker, welcher nur sehr wenig Invertzucker enthält, zuweilen auf dem Lager sehr bedeutend an Invertzucker zunimmt, und dass dies gerade bei ganz hohen Korn- und Krystallzuckern am leichtesten wenn auch selten geschieht. Er hat mit Krystallzucker zu thun gehabt, der ursprünglich nur eine ganz schwache Reaction mit Fehling'scher Lösung gab, ja absolut blank beim Aufkochen blieb, aber schon nach 6 bis 8 Wochen auf 95° Polarisation herunterging, während die erste Polarisation 99° ergeben hatte.

Degener hat gefunden, dass eine Lösung von kohlensaurem Kupfer in Kaliumbicarbonat Invertzucker nicht reducirt.

Nach Bodenbender verfolgen die Raffinerien den Invertzucker mit Recht; denn eine Bildung von Invertzucker in den Raffinerien ist immer ein Beweis, dass eine Säurebildung vorangegangen ist. Der Invertzucker entsteht in neutralen Säften oder in sauren Säften, wenn auch die Säure nicht unmittelbar mit dem gewöhnlichen Lackmuspapier nachzuweisen ist. Wenn diese Veränderung vorgegangen ist, so muss natürlich der Raffinadeur sie auszuschliessen suchen, und er hat als Anzeige für die Veränderung das Auftreten von Invertzucker. Bodenbender glaubt, dass in dem indischen Zucker recht viel Invertzucker vorkommt; dies geht schon daraus hervor, dass sehr viele indische Zucker sauer reagiren, und auch daraus, dass sie gewisse Aether enthalten, die sich nur unter Bedingungen bilden können, welche mit der Säurebildung zusammenhängen. Der Aethergeruch der indischen Zucker stammt durchaus nicht von dem Zuckerrohre her, sondern einzig von der Fabricationsmethode. Die Aether sind auch sehr verschiedener Art: vielleicht hängt dies von den Bodenarten ab, aber sie entstehen erst in Folge der

Fabrikation, da die Säfte dort meist sauer gearbeitet werden. Man kann auch aus Rübenzucker einen dem indischen Zucker in Geruch und Geschmack gleichen Zucker herstellen, wenn man sauer arbeitet. Wenn es für den Raffinadeur von grosser Wichtigkeit ist, den Invertzucker zu verfolgen, so ist es doch eine andere Frage, ob für den Rohzucker des Handels der Invertzucker die Bedeutung hat wie das Auftreten desselben für die Raffinerie, weil dieser Invertzucker durch Kalk zerstört wird, während sein Auftreten in letzterem Falle Veränderungen der Raffineriesäfte anzeigt.

Zur Prüfung auf Invertzucker ist es nach O. v. Lippmann nothwendig, die Zuckerlösung mit der Fehling'schen Lösung vor dem Erwärmen kräftig zu schütteln, damit sich die schwere Zuckerlösung nicht an den Boden setzen und anbrennen kann. Wird der Invertzucker in der Raffinerie nicht zerstört, so macht derselbe die Säfte geneigt zu Umsetzungen, welche sie nicht leicht eingehen, wenn die Säfte frei von Invertzucker sind; zerstört man denselben aber, so behält man die Zerstörungsprodukte, die Farbstoffe und die zum Kochen gebrauchten Alkalien im Saft und muss sie entfernen. Dies kann dann nicht anders als durch verstärkte Filtration über Knochenkohle geschehen, während doch das Bestreben der Raffinerien dahin gehen muss, die Knochenkohlestation zu entlasten und die Wiederbelebung zu vereinfachen. Aus Colonialzucker hat er durch Alkohol leicht Invertzucker ausziehen können.

Das optische Drehungsvermögen des Invertzuckers untersuchte O. Gubbe¹⁾. Er fand, dass Schwefelsäure und Salzsäure das specifische Drehungsvermögen des Invertzuckers erhöhen, und zwar ist dieser Einfluss der Menge der Säuren annähernd proportional, und ausdrückbar durch die Formeln (S ist die auf das Verhältniss 10 Invertzucker zu 100 Wasser berechnete Säuremenge):

1) Für Schwefelsäure: $S = 0$ bis 5.

$$(\alpha)_D^{20} = - (19,983 + 0,16979 \cdot S).$$

2) Für Salzsäure: $S = 0$ bis 3.

$$(\alpha)_D^{20} = - (19,995 + 0,32621 \cdot S).$$

Die Gegenwart freier Oxalsäure verändert dagegen das Drehungsvermögen des Invertzuckers nicht. Der Einfluss des Wassers ergibt sich aus der Gleichung (q ist der Wassergehalt der Lösung):

$$(\alpha)_D^{20} = - 23,305 + 0,01648 \cdot q + 0,000221 \cdot q^2$$

welche gilt, wenn in der Flüssigkeit auf je 100 Th. Invertzucker noch 1 Th. Oxalsäure vorhanden ist. Bei Ersetzung der letzteren durch Wasser, also für eine reine Invertzuckerlösung von dem Wassergehalt $100 - p$ ergibt sich die Formel:

$$(A) \quad (\alpha)_D^{20} = - 23,305 + 0,01612 \cdot q + 0,00022391 \cdot q^2.$$

Ausserdem wurde für die Beziehung des Drehungsvermögens zur Concentration (c) ohne Berücksichtigung der secundären Veränderungen, welche die Substanz erleidet, die Gleichung:

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2207.

$$(B) \quad (\alpha)_{D}^{20} = - (19,657 + 0,03611 \cdot c)$$

berechnet, welche für die Concentrationen von 0 bis 35 anwendbar ist — Fernere Versuche ergaben, dass der Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers von dem Wassergehalt der Lösung unabhängig ist, dass in der Gleichung:

$$(\alpha)_{D}^t = a + bt + ct^2$$

allein a Funktion des Wassergehaltes ist, b und c dagegen für alle Concentrationen denselben Werth haben. Es wurde demzufolge aus den für die drei Concentrationen berechneten Werthen der Constanten b und c die Mittel genommen und so die folgenden Gleichungen erhalten.

$$1. \quad t = 0 \text{ bis } 30^{\circ}.$$

$$(\alpha)_{D}^t = f(q) + 0,2379 \cdot t + 0,001654 \cdot t^2.$$

$$2. \quad t = 20 \text{ bis } 100^{\circ}.$$

$$(\alpha)_{D}^t = f(q) + 0,33306 \cdot t - 0,0002105 \cdot t^2.$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass $f(q)$ für 0° bestimmt worden sei. Da nun aber das Drehungsvermögen in seiner Abhängigkeit von der Concentration der Lösung bei 20° untersucht worden ist, so waren die beiden Gleichungen dementsprechend zu transformiren. Das Resultat dieser Operation ist:

$$(\alpha)_{D}^t = f(q)_{20} + (b + 40c) (t - 20) + c (t - 20)^2.$$

Mit eingesetzten Zahlenwerthen:

$$(C) \quad \text{Für } t = 0 \text{ bis } 30^{\circ}.$$

$$(\alpha)_{D}^t = f(q)_{20} + 0,30406 (t - 20) + 0,001654 (t - 20)^2.$$

$$(D) \quad \text{Für } t = 20 \text{ bis } 100^{\circ}.$$

$$(\alpha)_{D}^t = f(q)_{20} + 0,32464 (t - 20) - 0,0002105 (t - 20)^2.$$

Durch Vereinigung dieser Gleichungen mit derjenigen, welche für $f(q)$ gegeben worden ist (A), lässt sich für jede Concentration und für jede Temperatur das Drehungsvermögen des Invertzuckers ermitteln (vgl. J. 1884. 870).

G. Burkhard untersuchte den Einfluss der Concentration auf die spezifische Drehung von Invertzuckerlösungen. Folgende Tabelle (S. 747) zeigt die Ergebnisse.

Als allgemeine Gleichung für die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von p bezieh. q , welche zur Berechnung der Werthe dienen wurde ermittelt

$$[\alpha]_{D} = 27,19 - 0,004995 p + 0,002391 p^2 \text{ und } [\alpha]_{D} = 50,6020 - 0,483385 q + 0,002391 q^2 \text{ für } p = 100 \text{ oder } q = 0 \text{ ergibt sich hier- nach } [\alpha]_{D} = 50,602.$$

Schliesslich wird noch einer Beobachtung gedacht, dass die Zunahme der Linksdrehung sich nicht in gleicher Zeit vollendete, wie die Abnahme der Temperatur. Erstere nahm vielmehr noch geraume Zeit, oft eine Stunde lang, stetig zu, während die Polarisationsflüssigkeit schon längst auf 0° abgekühlt worden war, und zwar konnte man in mehreren Fällen in einem Zeitraum von ungefähr 40 Minuten eine Zu-

Temperatur 0°.

Concentration	Spec. Gewicht	Gewichts-Procente		Polarisation		Specifische Rotation $[\alpha]_D$	
		Invert-zucker p	Wasser q	Grade Ventzke	Winkel- grade α_D	Gefunden	Berechnet
	1,0210	4,90	95,10	7,86	2,72	27,20	27,22
	1,0425	9,59	90,41	15,90	5,50	27,49	27,36
	1,0640	14,10	85,90	24,07	8,32	27,78	27,60
21	1,0738	16,01	83,99	27,65	9,56	27,77	27,72
	1,0860	18,42	81,58	32,26	11,16	27,90	27,91
	1,1080	22,56	77,44	40,72	14,11	28,22	28,30
	1,1300	26,55	73,45	49,86	17,24	28,73	28,74
	1,1520	30,38	69,62	59,00	20,40	29,14	29,25
	1,1710	34,16	65,84	68,55	23,70	29,63	29,81
	1,1965	37,61	62,39	79,03	27,33	30,37	30,39
	1,2190	41,17	58,83	89,80	31,05	31,05	31,04
5	1,2212	41,35	58,65	90,66	31,35	31,07	31,07

e von mehreren Graden der Ventzke'schen Scala beobachten. r Vorgang wiederholte sich bei derselben Lösung jedes Mal wieder, sie von einer höheren Temperatur bis auf 0° abgekühlt wurde (vgl. 80. 620).

Sehr eingehend berichtet A. Herzfeld¹⁾ über Invertzucker. Ich enthalten die meisten indischen Zucker beträchtliche Mengen Invertzucker, häufig sogar bis 7 oder 9 Proc., selten bis 13 Proc. — und der aus reinem Zucker durch Behandeln mit Säuren erhaltene Invertzucker aus gleichen Theilen Lävulose und Glykose besteht, enthielt aus indischem Zucker 67 Proc. Dextrose und 33 Proc. Lävulose. — Bestimmung des Invertzuckers im Rübenzucker ist keines bisher vorgeschlagenen Verfahren genau genug (vgl. S. 742). Befriedigende Resultate gibt folgendes Verfahren. Die Fehling'sche Lösung wird hergestellt durch Lösen von 34,639 Grm. krystallisirtem Natriumarsenit in 500 Kubikcentim. Wasser, ferner 173 Grm. krystallisirtes Natriumacetat in 400 Kubikcentim. Wasser und dazu 100 Kubikcentim. Salpetersäure, welche 500 Grm. Natronhydrat im Liter enthält. Zur Bestimmung wurde stets 25 Kubikcentim. von jeder der beiden Flüssigkeiten, 50 Kubikcentim. Fehling'sche Lösung angewandt, nach Zusatz Invertzuckerlösung dann in allen Fällen die Flüssigkeit genau auf 100 Kubikcentim. gebracht, welches auch Meissl (vgl. J. 1883. 685) angibt. Durch zahlreiche Versuche hat er sich davon überzeugt, dass die Genauigkeit bei Bestimmung kleiner Invertzuckermengen im Zucker gesteigert wird, wenn man diese Flüssigkeit vor dem Kochen noch mit 100 Kubikcentim. Wasser verdünnt. — Soxhlet (vgl. J. 1880. 611) hat nachgewiesen, dass eine Invertzuckerlösung ihr völliges Reductions-

¹⁾ Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 967.

vermögen während einer Kochdauer von 2 Minuten äussert, und dass man bei reinen Invertzuckerlösungen dieselben Resultate erhält, wenn man die Kochdauer auf 5 Minuten ausdehnt, als bei 2 Minuten langem Kochen. Kocht man weniger als 2 Minuten, so wird das Reduktionsvermögen noch nicht erschöpft und können deshalb keine constanten Kupfermengen erhalten werden. Aus diesem Grunde hat Meissl bereits bei Aufstellung seiner Tabelle eine Kochdauer von 2 Minuten angewandt. Nur bei dieser Kochdauer können zuverlässige Resultate erhalten werden und gibt ein geringes Zuviel in der Zeit des Kochens nur einen kleinen Fehler, welcher lediglich durch die Einwirkung des anwesenden Rohrzuckers veranlasst ist. — Die Art des Kochens wird verschieden gehandhabt; vielfach wird die Fehling'sche Lösung für sich erhitzt, und zu derselben die heisse Zuckerlösung hinzugesetzt. Ein solches Verfahren hat den Vortheil, dass man sich bei jedem Versuch davon überzeugen kann, ob die Fehling'sche Lösung noch brauchbar ist, ist aber nicht unbedingt nothwendig. Herzfeld hat direkt die kalten Flüssigkeiten zusammengegossen und über einem guten Bunsen'schen Brenner in einer Erlenmeyer'schen Kochflasche erhitzt. Der Zeitpunkt des Siedens wurde von da an gerechnet, wo Blasenbildung nicht nur in der Mitte der Flüssigkeit, sondern auch an den Wandungen des Gefässes begann, ein Zeitpunkt, der sich mit hinreichender Schärfe erkennen liess. Die Zeitdauer von 2 Minuten wurde mittels einer genau eingestellten Sanduhr von uns controlirt, welche nach Verlauf derselben anschlug. Um diese Zeitdauer des Erhitzens möglichst scharf abzugrenzen wurde darauf die heisse Flüssigkeit sofort mit etwa 100 Kubikcentim. kaltem luftfreien destillirten Wasser versetzt. Durch die dadurch bewirkte rasche Abkühlung und Verdünnung wird nicht nur eine nachträgliche Reduction von Kupferoxyd verhindert, sondern auch der Vortheil erreicht, dass die Flüssigkeit Asbest oder Papier weit weniger angreift als die concentrirte heisse Fehling'sche Lösung. — Nach Meissl ist die genaue gewichtsanalytische Bestimmung kleiner Invertzuckermengen nicht ausführbar, da keine constanten Resultate erhalten werden, was jedoch nicht richtig ist. Meissl war bestrebt, seiner Tabelle möglichst allgemeine Gültigkeit zu geben, und bezog dieselbe lediglich auf die Mengen des reducirten Kupfers, ohne die Anwendung bestimmter Substanzmengen vorzuschreiben. Er hat deshalb augenscheinlich nicht beachtet, was besonders Pauly hervorhob, dass der Einfluss des Rohrzuckers geringer wird, je mehr Substanz man anwendet. Herzfeld hat sich davon überzeugt, dass die geeignetste Menge 10 Grm. Substanz für jede Bestimmung ist. Bei Anwendung von 5 Grm. stimmten die Controlanalysen nicht so gut überein, bei 20 Grm. war keine merkliche Steigerung der Genauigkeit eingetreten. Schon weil für 20 Grm. Substanz in der Praxis manchmal die Proben nicht ausreichen würden, 10 Grm. Substanz auch jetzt schon vielfach, u. a. von Frühling und Schulz verwandt werden, wurde daher an der Anwendung von 10 Grm. Substanz festgehalten. — Bei Raffinaden und allen Zuckerproben, welche keine Blei-

gefällung geben, kann die filtrirte und wässrige Lösung der Substanz mittelbar zur Analyse verwandt werden. Andernfalls muss mit der richtigen Menge Bleiessig geklärt und das überschüssige Blei durch Hinzugabe einer Lösung von schwefelsaurem Natron, oder von kohlensaurem Natron entfernt werden. Es ist dies nöthig, denn die durch Bleiessig enthaltenen Substanzen erhöhen zuweilen das Resultat um ein Geringes; Entfernung des überschüssigen Bleies darf nicht unterbleiben, da andernfalls das reducirte Kupfer bleihaltig wird. — Die Reduction von Kupferoxyduls zu metallischem Kupfer führt man in den von Lehmann verbesserten Allihn'schen Asbeströhren aus. In der Praxis kann man manchmal nicht umhin können, an Stelle dieses Verfahrens die Reduction im Platintiegel nach Märcker zu setzen. Dieselbe gibt allerdings genauere Resultate, da sie die Anwendung von Papierfiltern bedingt, welche wechselnde Mengen Kupferoxyd aus der Fehling'schen Lösung zurückhalten. Will man darauf zurückgreifen, so ist daher Vortheil in der Auswahl des Filtrirpapiers geboten und womöglich der Fehler, welcher durch Zurückhaltung von Kupferoxyd darin entsteht, durch mehrere Versuche zu bestimmen.

Zu den Asbeströhren verwandte Soxhlet Chlorcalciumröhren, oder auch Verbrennungsröhren. Erstere sind zerbrechlich, letztere nicht zerbrechlich; Lehmann empfiehlt an Stelle derselben starkwandige Röhren von etwa 2 Centim. Weite und 12 bis 14 Centim. Länge, welche einen halb so langen, schwach conischen Hals von 0,5 bis 0,7 Centim. Durchmesser haben. An die verengte Stelle bringt man einen Platinkegel und darüber eine etwa 1,5 Centim. hohe Schicht Asbest. Letzteren bereitet man durch allmähliches Auskochen von bestem käuflichen Asbest mit Natronlauge, Salzsäure, wieder Natronlauge, Salpetersäure und nachher mit Wasser des Glühens. Die Spitze des Kegels darf nicht zu fest schliessen, man thut man gut, ihn mit einer Nadel von aussen nach innen zu durchbohren (nicht umgekehrt, da sich in diesem Falle die Löcher mit Asbest verstopfen). Man bringt einige längere Asbestfasern zu unterst und stopft etwa mit solcher Festigkeit kurzfasrigen darüber, dass aufgewärmtes Wasser unter gewöhnlichem Druck eben langsam hindurchfließen kann. Gebrauchte Asbeströhren bereitet man zu neuen Analysen vor, indem man erst ein wenig Wasser, dann ein paar Tropfen rothe rauchende Salpetersäure über den Asbest giesst. Das Kupfer löst sich schnell, so dass der unten liegende Asbest angegriffen wird. Zugleich erzielt man durch die heftige Reaction eine Auflockerung der obersten Asbestschicht, auf welche Allihn (vgl. J. 1882. 698) so besonderes Gewicht gelegt hat. Man trocknet das ausgewaschene Rohr sorgfältig, zuletzt in freier Flamme.

Da zu jeder Invertzuckerbestimmung nach diesem Verfahren 10 Grm. Substanz zur Anwendung kommen, so wird man vielleicht a) 25 Grm. Probe mit Bleiessig zu 100 Kubikcentim. lösen, 60 Kubikcentim. des Lösungsmittels zur Entfernung des Bleies mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Natron versetzen und zu 75 Kubikcentim. auffüllen. 50 Kubikcentim.

dieser Flüssigkeit entsprechen dann 10 Grm. Substanz oder b) 18 Grm. der Probe lösen und mit Bleiessig zu 75 auffüllen, davon 50 Kubikcentim. entbleien, zu 60 Kubikcentim. verdünnen und 50 Kubikcentim. davon verwenden. c) Will man die Polarisationsflüssigkeit bei Anwendung des Normalgewichts 26,048 zu 100 Kubikcentim. gebrauchen, so müsste man 46,07 Kubikcentim. des Filtrats, beim Auffüllen zu 110 Kubikcentim. 50,68 Kubikcentim. davon verwenden, entbleien und zu 60 Kubikcentim. auffüllen, wovon 50 Kubikcentim. zur Analyse genommen werden. d) Enthält der Zucker keine mit Bleiessig fällbaren Stoffe, so löst man von der Probe etwa 20 Grm. zu 100, filtrirt und verwendet vom Filtrat 50 Kubikcentim. Die Filtration darf nie unterlassen werden, da Holztheile und andere mechanische Verunreinigungen das Resultat beeinflussen würden. Andere Mengen als 10 Grm. Substanzen anzuwenden, ist bei Benutzung dieser Tabelle nicht gestattet. — 50 Kubikcentim. der wie angegeben bereiteten Zuckerlösung werden mit 50 Kubikcentim. Fehling'scher Lösung (25 Kubikcentim. Seignettesalz-Natronlauge und 25 Kubikcentim. Kupferlösung) in eine Erlenmeyer'sche Kochflasche gebracht, gut umgeschwenkt und unter häufigem Schütteln¹⁾ möglichst rasch zum Sieden erhitzt. Sobald der Kochpunkt eingetreten ist, den man von da an rechnet, wo Blasen nicht nur aus der Mitte, sondern auch am Rande des Gefässes aufsteigen, wird genau 2 Minuten mit kleinerer Flamme im Kochen erhalten. Alsdann wird die Kochflasche sofort von der Flamme entfernt und 100 Kubikcentim. kaltes, luftfreies, destillirtes Wasser in dieselbe gebracht, um den Inhalt rasch abzukühlen und so nachträgliche Abscheidung von Kupferoxydul zu verhindern, und von einer guten Luftpumpe sofort durch das gewogene Asbestrohr abfiltrirt. Man befeuchtet den Asbest vorher mit etwas Wasser. Nachdem die Flüssigkeit abgelaufen ist, bringt man den Niederschlag zweckmässig mit kaltem Wasser unter Zuhilfenahme einer Federfahne auf das Filter, weil bei solcher Behandlung das lästige Anhaften des Kupferoxyduls an den Gefässwänden nicht in dem Maasse eintritt, als bei der Anwendung von heissem Wasser, und wäscht erst, nachdem der Niederschlag vollständig in das Asbeströhrchen gespült worden ist, mit 300 bis 400 Kubikcentim. siedend heissen Wassers aus. Während des Abfiltrirens thut man gut, einen kurzhalsigen Trichter lose auf das Asbeströhrchen zu setzen, den man beim Auswaschen durch einen grösseren ersetzt, welcher durch einen dicht schliessenden Kautschukstopfen auf dem Rohr befestigt wird. Während des ganzen Filtrirens hat man Acht, dass die Flüssigkeit im Asbeströhrchen niemals ganz abläuft. Ist das Auswaschen vollendet, so

1) Unterlässt man das Schütteln, so setzt sich ein grüngefärbter Kupferniederschlag in Folge Ueberhitzung der Gefässwände zuweilen an dieselben an, welcher nicht wieder in Lösung zu bringen ist. Um dies zu verhindern, bedeckt man das Drahtnetz noch mit einer Asbestpappe, die mit einem der Bodenweite des Erlenmeyer'schen Kolbens entsprechenden Ausschnitt versehen ist. In diesem Fall kann dann das Umschütteln während des Erhitzens unterlassen werden, nachdem die Flüssigkeiten vorher gut durchgemischt worden sind.

t man noch mit etwa 20 Kubikcentim. absoluten Alkohols, nach Benzen darauf auch noch mit Aether ab und bringt das Röhrchen in einen 130 bis 200° erhitzten Trockenschrank. Sobald dasselbe genügend abgekühlt ist, erhitzt man denjenigen Theil, wo das abfiltrirte Kupferoxyd dem Asbest liegt, über einem Brenner bis zum schwachen Glühen, um die Oxydation des Kupferoxyduls zu Kupferoxyd zu bewirken und vorhandene organische Stoffe zu verbrennen. Dieses darf nicht überlassen werden, da bei Bestimmung geringer Invertzuckermengen immer augenscheinlich stets eine organische Kupferverbindung neben Kupferoxydul ausfällt, deren Natur noch nicht bekannt ist. Das auf diese Weise hergestellte Rohr wird sodann mittels eines Kautschukstopfens mit einem Wasserstoffapparat verbunden, welcher möglichst arsenfreies Gas liefert. Zweckmässig verlängert man die verengerte Stelle des Rohrs durch Ansetzen eines Kautschukschlauches und Glasröhrchens, um den Zutritt zu verhindern, und reducirt das Kupferoxyd durch langsames Durchleiten im Wasserstoffstrome. Sobald die Reduction vollendet ist, ist in wenigen Minuten der Fall ist, lässt man im Wasserstoffstrome stehen, wobei das gebildete Wasser, welches sich zum Theil im Halse des Rohres angesetzt, völlig verflüchtigt wird, ohne das besondere Erhitzen der betreffenden Stellen nöthig wäre. Das erkaltete Rohr wird in einen Exsiccator gebracht und nach einer Viertelstunde gewogen. Als Exsiccator benutzt man ein hohes Standgefäss, zum Wiegen befestigt das Rohr in einer Drahtschlinge. — Gestattet die Einrichtung des Apparats die Benutzung von Asbestfiltern und Saugvorrichtungen, so filtrirt man den Niederschlag auf ein Filter ab, wäscht ihn mit Wasser aus (300 bis 400 Kubikcentim.), verascht im Platintiegel und reducirt das Kupferoxyd in demselben im Wasserstoffstrome, welchen man in der bekannten Weise in den mit einem durchlöcherten Thonblech bedeckten Tiegel leitet. Letzteres Verfahren ist weniger genau, da vom Papier geringe Mengen Kupfer aus der Lösung zurückbehalten werden. — Zur Berechnung des Invertzuckergehaltes aus gefundenen Kupfer wurde folgende Tabelle (Seite 752) aufgestellt. Uebersetzt man die höheren Werthe auf Meissl's Tabelle um (dieselbe reicht nur bis 1 Proc. Invertzucker herab), so ergibt sich eine genaue Uebereinstimmung zwischen den Zahlen.

Mittels dieser Tabelle können wir uns ungefähr ein Bild von der Grösse der Fehler machen, welche durch Benutzung der Allihn'schen Methode zur Invertzuckerbestimmung im Rübenzucker gemacht werden. Ein genauer Vergleich ist nicht möglich, da Allihn eine andere Fehling'sche Lösung benutzte. Es entsprechen beispielsweise 60 Milligramm. Fehling'sche Lösung 0,09 Proc., bei Allihn 0,308 Proc. Invertzucker bei Anwendung von 10 Grm. Substanz.

Um die Bedeutung des Invertzuckers in der Raffinerie zu untersuchen, wurden 20procentige Lösungen von Zucker mit 0,1 bis 0,5 Proc. Invertzuckergehalt mit 2 Proc. vom angewandten Zucker Aetzalkali 20 Minuten gekocht. Da nach dieser Zeit Fehling'sche Lösung

Cu Milligrm.	Invertzucker Proc.	Cu Milligrm.	Invertzucker Proc.
50	0,05	185	0,76
55	0,07	190	0,79
60	0,09	195	0,82
65	0,11	200	0,85
70	0,14	205	0,88
75	0,16	210	0,90
80	0,19	215	0,93
85	0,21	220	0,96
90	0,24	225	0,99
95	0,27	230	1,02
100	0,30	235	1,05
105	0,32	240	1,07
110	0,35	245	1,10
115	0,38	250	1,13
120	0,40	255	1,16
125	0,43	260	1,19
130	0,45	265	1,21
135	0,48	270	1,24
140	0,51	275	1,27
145	0,53	280	1,30
150	0,56	285	1,33
155	0,59	290	1,36
160	0,62	295	1,38
165	0,65	300	1,41
170	0,68	305	1,44
175	0,71	310	1,47
180	0,74	315	1,50

in keiner der Proben noch Invertzucker anzeigte, so wurde aussaturirt filtrirt, und auf dem Wasserbade concentrirt, nochmals filtrirt und zu Syrupdicke eingedampft. Die erhaltenen Füllmassen wurden in Stöpselgläser gebracht, gut durchgemischt und analysirt.

	Ursprüngliche scheinbare Zusammensetzung (nebst 0,03 Proc. Asche)			Ursprüngliche wirkliche Zusammensetzung (nebst 0,08 Asche u. 0,01 Nichtzucker)		Zusammensetzung nach der Behandlung mit Kalk		
	Polari- sation	Nicht- zucker	Invert- zucker	wirklicher Zucker- gehalt	Invert- zucker	Polari- sation	Asche	Nicht- zucker
1	99,96	0,01	—	99,96	—	99,35	0,16	0,49
2	99,83	0,04	0,10	99,86	0,10	99,26	0,21	0,53
3	99,69	0,08	0,20	99,76	0,20	99,21	0,24	0,55
4	99,56	0,11	0,30	99,66	0,30	99,16	0,32	0,52
5	99,42	0,15	0,40	99,56	0,40	99,11	0,37	0,52
6	99,29	0,18	0,50	99,46	0,50	98,98	0,42	0,60
7	99,02	0,25	0,70	99,26	0,70	98,64	0,51	0,85
8	98,62	0,35	1,00	98,96	1,00	98,39	0,72	0,89

Berechnen wir das sogen. Rendement der Zucker vor und nach der Behandlung mit Kalk unter Multiplication der Asche mit fünf- und einfacher Anrechnung des Invertzuckers, so erhalten wir

I. vor der Behandlung mit Kalk	II. nach der Behandlung mit Kalk	III.
1. 99,81	98,55	
2. 99,58	98,21 + 1,26 = 99,47	99,48
3. 99,34	98,01 + 1,26 = 99,27	99,14
4. 99,11	97,56 + 1,26 = 98,82	98,81
5. 98,87	97,26 + 1,26 = 98,52	98,47
6. 98,64	96,88 + 1,26 = 98,14	98,14
7. 98,17	96,09 + 1,26 = 97,35	97,47
8. 97,47	94,79 + 1,26 = 96,05	96,47

Wie man sieht, hat sich bei Abwesenheit von Invertzucker bei Nr. 1 das Rendement durch blosses Kochen mit Kalk um 1,26 verschlechtert, addiren wir diese Zahl bei 2 bis 8 zu, so erhalten wir die nebenstehenden Werthe, welche wir zum Vergleich benutzen müssen, wenn wir den wahren Einfluss des Invertzuckers auf das Rendement erkennen wollen.

Die Werthe unter b fallen durchgehend niedriger aus als unter I; bei fünfacher Anrechnung der Asche genügt also einfache Anrechnung des Invertzuckers nicht, um den Verhältnissen, die bei Behandlung des Zuckers mit Kalk entstehen, zu entsprechen. Rechnen wir dagegen bei a den Invertzucker doppelt ab, so erhalten wir die unter III angegebenen Zahlen, welche viel besser mit einander stimmen als die früheren. Sofern man also die Asche bei Berechnung des Rendements mit 5 multiplicirt, ist es nach diesen Versuchen gerechtfertigt, den Invertzucker mit 2 zu multipliciren und in Abzug zu bringen. Ganz anders würden sich natürlich diese Verhältnisse gestalten, wenn man statt der Polarisation, welche bei Gegenwart von Invertzucker den scheinbaren Zuckergehalt angeben, den wirklichen der Berechnung zu Grunde legen wollte, was jedoch nicht in Betracht kommt, da im Handel überall die Polarisation und nicht der wirkliche Zuckergehalt als maassgebend gelten.

Versuche über die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren wurden von J. Spohr¹⁾ und F. Urech²⁾ ausgeführt.

Nach M. Conrad und M. Guthzeit³⁾ bilden sich beim 15- bis 20stündigen Kochen am Rückflusskühler aus Zucker mit verdünnter Säure Huminstoffe, Ameisensäure und Acetopropionsäure:

1) Journ. f. prakt. Chemie 32 S. 32.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 3047.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 439.

Angewendet			100 Th. Zucker liefern			
Zucker Grm.	Wasser Grm.	HCl Grm.	Humin- substanzen	Dextrose	Aceto- propion- säure	Ameisen- säure
150	390	37,5	15,8	30,4	27,9	8,7
20	60	4,49	18,2	22,7	31,0	13,8
20	50	5,11	19,0	21,5	33,6	14,2
20	60	4,49	19,5	17,7	35,0	13,5
20	50	9,43	27,0	—	37,8	14,9

Bei Verwendung von Schwefelsäure ist die Ausbeute an Acetopropionsäure geringer.

Sickel¹⁾ empfiehlt den Polarisationsapparat von Schmidt u. Hänsch (vgl. J. 1884. 445). — Landolt hält die Quarzplatten für bedenklich und glaubt, dass es sehr viel sicherer ist, die Polarisationsapparate mit Zuckerlösungen von bekanntem Gehalte zu prüfen. Bei den Quarzplatten kommt es auf die Lage derselben an. Wenn die Platten gegen die Strahlenachse geneigt sind, kann ein Fehler entstehen; dann können Fehler in der Bestimmung der Dicke vorkommen und dieses Alles macht die Prüfung mittels solcher Platten unsicher. Er erinnert ferner daran, dass im Jahre 1865 die französische Regierung Versuche in der Weise ausführen liess, dass sie Rohzucker an verschiedene Zollämter schickte mit dem Auftrage, die Polarisation Vormittags vorzunehmen, und dann dieselben Proben — ohne dass die Zollämter dies wussten — mit dem Auftrage, sie zwischen 8 und 9 Uhr Abends zu prüfen. Die Zahlen liefen ein und es ergab sich, dass die Vormittagsbestimmungen ziemlich übereinstimmten, während die Abends ausgeführten völlig verschieden waren. Dies war der Einfluss des Mittagmahles; unzweifelhaft spielt die verschiedene Empfänglichkeit des Auges auch eine Rolle (vgl. S. 406).

Ladureau²⁾ hat eine eigenthümliche Inversion des Rohzuckers beobachtet, welche bei mangelhafter Reinigung der Polarisationsröhren sehr rasch eintrat und einem neuen Ferment zuzuschreiben ist. Dasselbe ist sogar schon in Raffinerien aufgetreten und hat den bereits fertigen Hutzucker mehr oder weniger angegriffen, namentlich die Rinde desselben zerstört.

Zur Abscheidung von Glutamin, $C_5H_{10}N_2O_3$, aus Rübensaft wurde derselbe von E. Schulze und E. Bosshard³⁾ mit Bleiessig versetzt und das Filtrat mit salpetersaurem Quecksilberoxyd. Der dadurch hervorgebrachte weisse Niederschlag wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, dann in Wasser aufgeführt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit neutrali-

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 645.

2) Sucrer. indig. 26 S. 477.

3) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 32 S. 129.

en sie mit Ammoniak und dunsteten sie sodann im Wasserbade auf geringes Volumen ein. Für 1 Liter Rübensaft krystallisirt 1 Grm. Glutamin heraus. — Glutaminlösungen werden durch Zusatz von Säure optisch activ. Eine Lösung, welche in 15 Kubikcentim. 0,75 Grm. Glutamin und 0,647 Grm. Oxalsäure (auf 1 Mol. des Amids 1 Mol. Oxalsäure) enthielt, drehte im 200-Millimeter-Rohre 8° nach rechts (18°). In einem zweiten Versuch wurde dem Glutamin eine viel größere Menge Oxalsäure zugesetzt; die Lösung, welche in 20 Kubikcentim. 0,541 Grm. Glutamin und 0,06 Grm. Oxalsäure enthielt, drehte 200-Millimeter-Rohr ungefähr 1° nach rechts. Da der Rübensaft wegen seines Gehaltes an Oxalsäure oder anderen organischen Säuren nicht reagirt, so ist es möglich, dass das in ihm enthaltene Glutamin die Polarisationsebene dreht; vermuthlich wird aber der für die Zuckermessung dadurch bedingte Fehler nur gering sein. Gesetzt, dass im Rübensaft 0.5 Proc. Glutamin enthalten ist, und dass letzteres sich so verhält, wie in der mit wenig Oxalsäure versetzten Lösung, so würde durch dasselbe hervorgebrachte Drehung nur einige Zehntel-Grade der Soleil-Ventzke'schen Scala betragen. Grösser könnte der Fehler sein, wenn alles Glutamin in Form einer Oxalsäureverbindung im Rübensaft sich vorfände, was aber unwahrscheinlich ist. — Es ist anzunehmen, dass vom Leucin und vom Tyrosin der Melasse Theil schon im Rübensaft vorhanden, ein anderer erst während der Verarbeitung des Saftes durch Zersetzung von Eiweissstoffen entstanden (vgl. J. 1884. 866). Dass dem letzteren Vorgang auch ein Theil der erheblichen Mengen Glutaminsäure und Asparaginsäure entstammt, welche sich in der Melasse vorfinden, ist möglich; als die Hauptquellen der Amidosauren sind aber doch wohl das Glutamin und das Asparagin im Rübensaft anzusehen.

Häufig versagen bei gewissen Zuckersorten alle Klärungsmittel, sowohl bei geringerwerthigen, wie noch mehr bei nahezu ganz reinen Produkten, die man übrigens am besten ohne Bleiessig polarisirt. Man kann im ersteren Falle auf die Anwendung desselben nicht verzichten, und tritt nach der Filtration eine Opalescenz veranlassende und Polarisation ganz hindernde, weder durch Thonerde noch kohlensaures Natrium, noch Gerbsäure zu beseitigende Trübung ein, so kann man nach Leplay¹⁾ dieselbe fast immer beseitigen, wenn man die vom Bleiniederschlag abfiltrirte Lösung mit 0,5 bis 1 Grm. künstlich bereitetem, ausgefallten schwefelsauren Kalk energisch schüttelt und abfiltrirt. Am besten reibt man denselben vorher mit einigen Tropfen Rübenlösung an.

H. Leplay²⁾ glaubt in verschiedenen Produkten der Zucker-

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 492.

2) Paris 1885 bei Dubruil; vgl. Bullet. de l'Assoc. des chimistes 1885 Nr. 6.

fabrikation einen optisch neutralen Zucker gefunden zu haben ¹⁾. — E. O. v. Lippmann ²⁾ bestreitet diese Angaben.

Magdeburger Chemiker haben bei Analysen von Farinzucker wiederholt so grosse Mengen von schwefelsauren Alkalien vorgefunden, dass ihnen der Zucker für den Genuss ungeeignet erschien. Anlässlich dessen wandte sich die Handelskammer an das kaiserliche Gesundheitsamt mit der Anfrage, ob es nicht angänglich sei für den für den menschlichen Genuss bestimmten Zucker ein Maximum des Salzgehaltes festzusetzen. Hierauf ist der Magdeb. Zeitung zufolge der Handelskammer folgender Bescheid zugegangen: „Auf die an das kaiserl. Gesundheitsamt gerichtete, von diesem dem Herrn Reichskanzler vorgelegte, hierauf an uns abgegebene Eingabe vom 31. Januar d. J., betreffend die Festsetzung einer Maximalgrenze für den Salzgehalt im Farinzucker, erwidern wir der Handelskammer, dass nach den von uns veranlassten, im Kreise von Zuckerfabrikanten angestellten Ermittlungen der Nachweis vermehrter Mengen von schwefelsauren Alkalien, namentlich von schwefelsaurem Natron, im Zucker nur in einer absichtlichen Zumischung von Natron zu dem Zuckersafte eine Erklärung findet. Da neuerdings die schweflige Säure statt der Knochenkohle in die Zuckerindustrie eingeführt worden ist, so soll, wenn bei einem nicht sachgemässen Verfahren die Säfte oder Syrupe sauer geworden sind, absichtlich Soda (kohlenraures Natron) zur Abstumpfung der Säure zugesetzt werden. In diesem Falle könnten unter gewissen Bedingungen auch in der Asche des Farinzuckers schwefelsaure Alkalien resp. schwefelsaures Natron (Glaubersalz) vorkommen. Den Antrag der Kammer, ein Maximum des Salzgehaltes im Farinzucker festzustellen, dass bei dessen Ueberschreitung der Zucker als gesundheitsschädlich und für den Konsum ungeeignet zu betrachten sei, halten wir deshalb für unausführbar, weil seitens der Fabrikanten behauptet wird, dass hauptsächlich der Salzgehalt der Farine von vielen Zufälligkeiten abhängig sei, über welche die Technik nicht gebieten könne. In kommerzieller Beziehung tritt der Umstand hinzu, dass nach dem Urtheil der Sachverständigen Farine mit hohem Salzgehalt ohne Schädigung der Industrie vom Handel nicht ausgeschlossen werden können, weil sie als naturgemässe Zwischenprodukte für die Zuckerindustrie insofern unentbehrlich sind, als sie anderen Fabrikationszwecken dienen. Sollten sie zufällig im Kleinhandel vorkommen, so wird schon ihr „bitterlich salziger Geschmack“ ihre Benutzung im häuslichen Verkehr verhindern. Erwartet man ausserdem, in welcher geringen Mengen der Zucker überhaupt genossen wird, so können etwaige Beimengungen von immerhin geringfügigen Mengen von schwefelsauren Alkalien in sanitätspolizeilicher Beziehung nicht von Belang sein. Wir finden uns demgemäss nicht in der Lage, dem gedachten Antrage der Handelskammer weitere Folge zu geben.“

1) Vgl. Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 103.
Neue Zeitschrift f. Rübenzuckerind. 15 S. 176.

2) Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 1765.

Zur Bestimmung des Eigengewichtes von Rübensaft bringt J. V. Divis¹⁾ in zwei enge, etwa 50 Centim. fassende Glasgefäße zwei Bürettenröhren von nur 5 Millim. innerem Durchmesser, welche mit Schwimmern und mit Centimeter- und Millimetertheilung bis 10 Centim. versehen sind. In das eine Gefäß wird destillirtes Wasser, das zweite der zu untersuchende Rübensaft gegossen. Die beiden Bürettenröhren sind an ihrem oberen Ende mit einer gemeinsamen Röhre zum Theil aus Kautschuk, zum Theil aus Messing verbunden, aus welcher die Luft aufgesaugt werden kann, worauf luftdicht geschlossen wird. Durch das Saugen wird der Luftdruck in beiden Büretten vermindert; Folge dessen steigen beide Flüssigkeiten in die Höhe und zwar steigt das Wasser höher als der specifisch schwerere Saft. Darauf wird Wasser und Saft in die beiden Glasgefäße bis zur ursprünglichen Höhe nachgefüllt. Nach Ablesung der beobachteten Steighöhe und Einsetzen der Werthe in die betreffende Formel kann das gesuchte specifische Gewicht des Rübensaftes leicht berechnet werden, wie folgt:

Es bedeute s die Dichte des Wassers,
 s_1 „ „ „ „ Rübensaftes.
 V die Höhe der Wassersäule,
 V_1 „ „ „ „ Saftsäule,
 Ist $s : s_1 = V_1 : V$
 und $\frac{s_1}{s} = \frac{V}{V_1}$
 und weil $s = 1$, wird $s_1 = \frac{V}{V_1}$.

Es wäre z. B. die Höhe der Wassersäule = 50 Centim., jene der Saftsäule 46,74 Centim. Daraus berechnet sich das specifische Gewicht des Saftes
 $s_1 = 50,00 : 46,74 = 1,069$

Die Bestimmung der Alkalität bespricht G. Burkhard²⁾. Ebenso gut wie man die Normalsäure auf ein solches Maass verdünnt, dass 1 Kubikcentim. derselben statt 0,028 nur 0,01 Grm. Kalk in 100 Kubikcentim. Flüssigkeit anzeigt, oder wie man die Theilung der Bürette so weit verkleinert, dass ein ganzer Theil nicht 0,028 sondern nur 0,01 Grm. Kalk entspricht, muss man auch statt 100 Kubikcentim. von der titirenden Lösung eine derartig kleinere Menge abmessen können, dass die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Normalsäure wiederum 100 Hundertstel Proc. Kalkalkalität anzeigt. Hierbei würde man also sowohl die allgemein gebräuchliche Normalsäure als auch die gewöhnlichen Büretten verwenden können und hätte nur nöthig, statt 100 Kubikcentim. die durch folgende Ueberlegung leicht zu findende Menge kalkhaltiger Flüssigkeit abzumessen, um das gewünschte Verhältniss von Kubikcentim. Normalsäure = 0,01 Proc. Kalk zu erhalten. Nach dem volumetrischen System sättigen 1000 Kubikcentim. Normalsäure das äquivalentgewicht irgend eines Alkalis oder alkalischer Erde und 100 Kubikcentim. demnach 0,1 Aeq. eines solchen. Wägt man nun

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 10 S. 1.

2) Neue Zeitschrift f. Rübenzuckerindustrie 15 S. 223.

vermögen während einer Kochdauer von 2 Minuten äussert, und das man bei reinen Invertzuckerlösungen dieselben Resultate erhält, wenn man die Kochdauer auf 5 Minuten ausdehnt, als bei 2 Minuten langem Kochen. Kocht man weniger als 2 Minuten, so wird das Reductionsvermögen noch nicht erschöpft und können deshalb keine constanten Kupfermengen erhalten werden. Aus diesem Grunde hat Meissl bereits bei Aufstellung seiner Tabelle eine Kochdauer von 2 Minuten angewandt. Nur bei dieser Kochdauer können zuverlässige Resultate erhalten werden und gibt ein geringes Zuviel in der Zeit des Kochens nur einen kleinen Fehler, welcher lediglich durch die Einwirkung des anwesenden Rohrzuckers veranlasst ist. — Die Art des Kochens wird verschieden gehandhabt; vielfach wird die Fehling'sche Lösung für sich erhitzt, und zu derselben die heisse Zuckerlösung hinzugesetzt. Ein solches Verfahren hat den Vortheil, dass man sich bei jedem Versuch davon überzeugen kann, ob die Fehling'sche Lösung noch brauchbar ist, ist aber nicht unbedingt nothwendig. Herzfeld hat direkt die kalten Flüssigkeiten zusammengegossen und über einem guten Bunsen'schen Brenner in einer Erlenmeyer'schen Kochflasche erhitzt. Der Zeitpunkt des Siedens wurde von da an gerechnet, wo Blasenbildung nicht nur in der Mitte der Flüssigkeit, sondern auch an den Wandungen des Gefässes begann, ein Zeitpunkt, der sich mit hinreichender Schärfe erkennen liess. Die Zeitdauer von 2 Minuten wurde mittels einer genau eingestellten Sanduhr von uns controlirt, welche nach Verlauf derselben anschlug. Um diese Zeitdauer des Erhitzens möglichst scharf abzugrenzen wurde darauf die heisse Flüssigkeit sofort mit etwa 100 Kubikcentim. kaltem luftfreien destillirten Wasser versetzt. Durch die dadurch bewirkte rasche Abkühlung und Verdünnung wird nicht nur eine nachträgliche Reduction von Kupferoxyd verhindert, sondern auch der Vortheil erreicht, dass die Flüssigkeit Asbest oder Papier weit weniger angreift als die concentrirte heisse Fehling'sche Lösung. — Nach Meissl ist die genaue gewichtsanalytische Bestimmung kleiner Invertzuckermengen nicht ausführbar, da keine constanten Resultate erhalten werden, was jedoch nicht richtig ist. Meissl war bestrebt, seiner Tabelle möglichst allgemeine Gültigkeit zu geben, und bezog dieselbe lediglich auf die Mengen des reducirten Kupfers, ohne die Anwendung bestimmter Substanzmengen vorzuschreiben. Er hat deshalb augenscheinlich nicht beachtet, was besonders Pauly hervorhob, dass der Einfluss des Rohrzuckers geringer wird, je mehr Substanz man anwendet. Herzfeld hat sich davon überzeugt, dass die geeignetste Menge 10 Grm. Substanz für jede Bestimmung ist. Bei Anwendung von 5 Grm. stimmten die Controlanalysen nicht so gut überein, bei 20 Grm. war keine merkliche Steigerung der Genauigkeit eingetreten. Schon weil für 20 Grm. Substanz in der Praxis manchmal die Proben nicht ausreichen würden, 10 Grm. Substanz auch jetzt schon vielfach, u. a. von Fröhling und Schulz verwendet werden, wurde daher an der Anwendung von 10 Grm. Substanz festgehalten. — Bei Raffinaden und allen Zuckerproben, welche keine Blei-

gfallung geben, kann die filtrirte und wässerige Lösung der Substanz mittelbar zur Analyse verwandt werden. Andernfalls muss mit der gleichen Menge Bleiessig geklärt und das überschüssige Blei durch Hinzugabe einer Lösung von schwefelsaurem Natron, oder von kohlensaurem Natron entfernt werden. Es ist dies nöthig, denn die durch Bleiessig enthaltenen Substanzen erhöhen zuweilen das Resultat um ein Geringes; Entfernung des überschüssigen Bleies darf nicht unterbleiben, da andernfalls das reducirte Kupfer bleihaltig wird. — Die Reduction von Kupferoxyduls zu metallischem Kupfer führt man in den von Lehmann verbesserten Allihn'schen Asbeströhren aus. In der Praxis kann man manchmal nicht umhin können, an Stelle dieses Verfahrens die Reduction im Platintiegel nach Märcker zu setzen. Dieselbe gibt aber weniger genaue Resultate, da sie die Anwendung von Papierfiltern bedingt, welche wechselnde Mengen Kupferoxyd aus der Fehling'schen Lösung zurückhalten. Will man darauf zurückgreifen, so ist daher Vortheil in der Auswahl des Filtrirpapiers geboten und womöglich der Fehler, welcher durch Zurückhaltung von Kupferoxyd darin entsteht, durch mehrere Versuche zu bestimmen.

Zu den Asbeströhren verwandte Soxhlet Chlorcalciumröhren, Allihn Verbrennungsröhren. Erstere sind zerbrechlich, letztere nicht zerbrechlich; Lehmann empfiehlt an Stelle derselben starkwandige Röhren von etwa 2 Centim. Weite und 12 bis 14 Centim. Länge, welche einen halb so langen, schwach conischen Hals von 0,5 bis 0,7 Centim. Durchmesser haben. An die verengte Stelle bringt man einen Platinkegel und darüber eine etwa 1,5 Centim. hohe Schicht Asbest. Letzteren bereitet man durch allmähliches Auskochen von bestem käuflichen Asbest mit Natronlauge, Salzsäure, wieder Natronlauge, Salpetersäure und nachher mit Salpetersäure. Die Spitze des Kegels darf nicht zu fest schliessen, man thut man gut, ihn mit einer Nadel von aussen nach innen zu durchbohren (nicht umgekehrt, da sich in diesem Falle die Löcher mit Asbest verstopfen). Man bringt einige längere Asbestfasern zu unterst und stopft etwa mit solcher Festigkeit kurzfasrigen darüber, dass aufgewärmtes Wasser unter gewöhnlichem Druck eben langsam hindurchgeht. Gebrauchte Asbeströhren bereitet man zu neuen Analysen vor, indem man erst ein wenig Wasser, dann ein paar Tropfen rothe rauchende Salpetersäure über den Asbest giesst. Das Kupfer löst sich schnell, und dass der unten liegende Asbest angegriffen wird. Zugleich erzielt man durch die heftige Reaction eine Auflockerung der obersten Asbestschicht, auf welche Allihn (vgl. J. 1882. 698) so besonderes Gewicht gelegt hat. Man trocknet das ausgewaschene Rohr sorgfältig, zuletzt in freier Flamme.

Da zu jeder Invertzuckerbestimmung nach diesem Verfahren 10 Grm. Substanz zur Anwendung kommen, so wird man vielleicht a) 25 Grm. Probe mit Bleiessig zu 100 Kubikcentim. lösen, 60 Kubikcentim. des Filtrates zur Entfernung des Bleies mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Natron versetzen und zu 75 Kubikcentim. auffüllen. 50 Kubikcentim.

Herkunft	Bezeichnung der Melassen	Grade Baumé	Invertzucker vor der Inversion	Ausbeute an Alkohol aus 100 Kilogramm. Melasse Liter	In 100 Th. Melasse Rohrzucker, gefunden durch		
					Gäh- rung	Polari- sation	Kupfer- methode nach Inversio
A.	Ablauf vom 2. Produkt .	41,4	0	28,75	51,38	46,22	55,50
B.	Desgl.	42,0	0	26,50	47,82	49,81	50,00
C.	Ablauf vom 3. Produkt .	45,0	0	28,00	50,00	48,73	60,00
D.	Desgl.	41,0	0	24,50	43,75	41,90	46,50
E.	Melasse vom 3. Produkt nach erster Osmose . .	?	0	37,00	66,07	64,38	72,50
	„ Gewöhl. Exosmosemelasse	41,2	0	16,00	28,57	21,58	34,00
	„ Melasse für Brennerei . .	41,7	2,44	26,25	46,87	46,22	52,60
F.	Melasse vom 4. Produkt nach 2 Osmosen . . .	44,0	0	30,75	54,91	50,89	57,00
	„ Wiedererzeugte Exosmose- melasse	43,4	0,66	27,00	48,21	40,18	45,40
	„ Salzmelasse v. d. Reosmose der Exosmosemelasse .	42,0	1,85	14,50	25,89	10,61	17,80
G.	Melasse vom 4. Produkt nach 2 Osmosen . . .	44,5	0	28,00	50,00	50,17	55,50
	„ Exosmosemelasse . . .	43,0	0	8,75	15,62	8,99	14,28
	„ Wiedererzeugte Exosmose- melasse	41,4	4,90	21,00	37,50	37,04	47,60
	„ Wiedererzeugte Exosmose- melassen. d. Zuckerkryst.	42,0	4,34	27,00	48,21	45,50	52,60
	„ Salzmelasse von reosmosir- ten Exosmosemelassen .	42,0	1,85	9,00	16,07	11,05	19,00

der Weise behandelt, dass jedes Mal nur der sechste Theil der z ihrer vollständigen Zersetzung erforderlichen Menge Salzsäure zugesetzt wurde. Die 6 Theile flüchtiger Säuren, welche erhalten wurden, sind getrennt der fractionirten Destillation unterworfen worden; in den nachstehenden Tabellen sind die Resultate angegeben:

Fractionirte Destillationen.

V	Erste Fraction		Zweite Fraction		Dritte Fraction	
	B	$\frac{a}{b} = \frac{1}{1}$	B	$\frac{a}{b} = \frac{2}{1}$	B	$\frac{a}{b} = \frac{10}{1}$
10	12,50	11,4	9,82	9,6	7,1	7,0
20	22,0	22,1	18,20	18,9	14,2	14,2
30	32,4	32,0	27,30	27,8	21,6	21,4
40	41,60	41,4	35,9	36,3	28,9	28,8
50	50,0	50,3	44,2	44,7	36,6	36,3
60	57,3	58,6	51,9	52,7	43,8	44,1
70	64,5	66,4	60,0	60,6	52,1	52,3
80	71,80	74,1	68,0	68,5	60,3	61,1
90	78,8	81,6	76,2	76,7	69,5	70,6
100	85,9	89,3	83,2	85,8	79,9	81,7

V	Vierte Fraction		Fünfte Fraction		Sechste Fraction	
	B	$\frac{a}{b} = \frac{20}{1}$	B	a rein	B	$\frac{a}{f} = \frac{3}{1}$
10	6,30	6,4	6,0	5,9	5,4	5,3
20	13,0	13,2	12,6	12,2	10,9	10,9
30	19,9	20,2	18,9	18,7	17,0	17,0
40	27,3	27,2	25,8	25,6	23,4	23,3
50	34,4	34,5	32,8	32,9	30	30,1
60	42,2	42,2	40,3	40,6	37,2	37,2
70	50,2	50,4	48,1	48,9	44,6	45,0
80	58,8	59,2	57,0	57,9	53,0	53,7
90	68,2	69,2	67,5	67,9	63,2	63,9
100	79,2	81,0	79,5	79,8	76	75,8

Die Columnen V bezeichnen das bei der Destillation übergegangene Volumen in Kubikcentimetern. Die Columnen B geben die Zahlen der bei der Destillation übergegangenen Säure in Hundertsteln der gesamten Acidität. Die Columnen, welche am Kopfe die Proportionen $\frac{a}{b}$ und $\frac{a}{f}$ tragen, enthalten die Zahlen, welche mit Gemischen bei angegebener Menge der Essigsäure, Buttersäure und Ameisensäure gefunden worden sind.

Nach Andouard¹⁾ wird zur Zuckeranalyse in vielen französischen Laboratorien noch der Wassergehalt durch Trocknen bei 105°, der Invertzucker mit Kupferoxyd bestimmt, die organischen Stoffe werden aus der Asche berechnet, indem man sie, wenn unter 0,5 Proc., verdoppelt, sonst aber 0,5 Proc. zuzählt. Den Rest rechnet man als Zucker. Das Verfahren gibt Fehler bis zu 6,6 Proc. Zucker!

3. Rohrzucker.

E. Schulze in Amsterdam (*D. R. P. Nr. 32132) beschreibt Maschinen um Zuckerrohr erst in kurze Stücke zu schneiden und diese dann in Schnitzel zu verwandeln.

Perret's Diffusionsapparat soll sich für Zuckerrohr bewähren²⁾ (vgl. J. 1880. 564). — In der Zuckerfabrik zu Almeria ist ebenfalls die Diffusion des Zuckerrohres mit Erfolg eingeführt³⁾.

Minchin verwendet in seiner Zuckerfabrik zu Aska in Ostindien bereits seit 1867 die Diffusion. — G. Stadel⁴⁾ berichtet über einige andere Diffusionsfabriken.

O. Luthy⁵⁾ macht Bemerkungen über die Zuckerrohrindustrie Floridas.

1) Sucrer. indig. 26 S. 539.

2) Sucrer. indig. 25 S. 531.

3) Journ. de fabr. de sucre 26 S. 30.

4) G. Stadel: The diffusion process applied to the sugar cane. Demerara 1885.

5) Journ. Frankl. Inst. 120 S. 205.

H. W. Wiley¹⁾ bespricht ausführlich die Zuckerindustrie der Vereinigten Staaten. Darnach ist die Lage der dortigen Rohrzuckerindustrie keineswegs glänzend. Die Verarbeitung von Sorghum scheint keine Zukunft zu haben.

Ahornsaft enthält nur 2 bis 4 Proc. Zucker; der daraus hergestellte Verbrauchszucker hat aber ein so feines Aroma, dass er doppelt so theuer bezahlt wird als andere Zucker, daher aber auch häufig verfälscht wird²⁾.

W. Spielberg³⁾ bespricht die Zuckerrfabrikation in Tucuman, Argentinien. Das unzerkleinerte Rohr geht durch eine Walzenstrasse, von drei kanelirten Walzen gebildet, wird also zweimal gepresst. Damit letztere nicht zu lang zu sein brauchen, sind sie in zwei Theile gegliedert. Die treibende Maschine ist sehr kräftig, bis 50 Pferdekraft. Das Einlegen besorgt ein Transporteur. Hinter den Walzen sind Knaben beschäftigt, einzelne Rohrstengel, welche infolge zu starken Einlegens ungenügend zerquetscht sind, zurückzuwerfen. Das gepresste Rohr (die Bagasse) geht auf einem horizontalen Transporteur aus der Fabrik heraus und wird dann mittels Karren auf einen zweiten Platz befördert, ausgebreitet, und unter mehrmaligem Wenden an der Sonne getrocknet, so dass es bei günstigem Wetter nach 24 Stunden zur Feuerung der Kessel benutzt werden kann. Dem Rohsaft fliesst etwas saurer schweflige Säure Kalk in Lösung von 11° B. zu, um zu entfärben und Gährung zu verhüten. Der Saft wird durch Pumpen nach einem Vorwärmer gehoben, von da fliesst er in die Scheidepfannen und wird hier unter Anwendung von 4 Liter Kalkmilch zu 15 bis 20° B. (auf 2200 Liter Saft) geschieden. Aus den Scheidepfannen gelangt der Saft in Absatzgefässe, wird nochmals aufgekocht und abgeschäumt, dann durch einen Aspirateur in den Verdampfapparat (Tripplereffekt) gezogen, auf 20 bis 22° eingedickt und endlich im Vacuum fertig gekocht. Die Füllmasse bleibt 24 Stunden zum Nachkrystallisiren stehen, wird gemaischt und geschleudert. Aus den Schleudern wird der Zucker direkt in Säcke gefüllt. Der erste Syrup bleibt 8 Tage in Krystallisationsgefässen, der zweite wird je nach den Raumverhältnissen bis nach der Betriebszeit verwahrt, um drittes Produkt zu gewinnen, oder wird, wie auch die Melasse, auf Spiritus verarbeitet. Zu gleichem Zwecke wird der Scheideschlamm und Schaum benutzt, so dass also die Schlammpressstation entbehrlich ist. Der Saft kocht leicht und nur wenn Rohr verarbeitet wird, das längere Zeit an der Luft gelegen hat, zeigen sich Schwierigkeiten, dann hat auch die Füllmasse einen unangenehmen Beigeschmack. Nur einige Fabriken filtriren über Knochenkohle und erzielen dadurch schöne weisse Waare, ohne dass jedoch der Mehrpreis zu den Mehrkosten im Verhältniss steht. Bei dem

1) The sugar industrie of the United states. Washington 1885. 224 S. mit zahlreichen Abbildungen.

2) Vgl. Chemic. News 51 S. 88.

3) Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 389.

eligen einfachen Verfahren entstehen Fabrikationsverluste nur beim Verdampfen, und sind zu deren Vermeidung Hodek'sche Sammler angelegt. Die Saftverluste sind dagegen sehr bedeutend, da bei dem primitiven Pressverfahren von dem Saftgehalte des Rohres (etwa 88 Proc.) etwa 20 Proc. nicht gewonnen werden. Der Einführung der Diffusion steht entgegen, dass dabei die Bagasse nicht genügend getrocknet und zum Heizen nur Holz verwendet werden könnte. Die darüber aufgestellte Rechnung ist bisher nur zu Ungunsten der Diffusion ausgefallen. Die Verwendung der Bagasse zu Futterzwecken geschieht in der Art, dass Rinder, Pferde und Schweine auf dem Trockenplatze beliebig davon verzehren. An Zucker wurden im diesjährigen Betriebe 4 Proc. I. Prod., 0,55 Proc. II. Prod., 0,30 Proc. III. Prod. erhalten; in besseren Jahren soll das I. Produkt bis 5 Proc. ergeben, sodass also die Gesamtausbeute 5 bis 6 Proc. Zucker beträgt.

Die Rohrzuckerindustrie Brasiliens ist in steter Zunahme begriffen. Proben von bestem Rohrzucker hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II
Zucker, krystallisirbarer . . .	99,28	88,00
Glykose	0,50	4,06
Feuchtigkeit	0,40	2,02
Asche	0,25	2,40
Organische Substanzen . . .	0,15	3,70

Die Ausfuhr von Rohrzucker betrug im Jahre 1883/84 235 387 Tonnen¹⁾.

R. H. Yale in New-Orleans (*D. R. P. Nr. 32508) beschreibt einen Trockenapparat für Bagasse.

4. Sonstiger Zucker.

Ueber den versuchsweisen Anbau und die Verarbeitung von Sorghum in Somogy (J. 1884. 884) berichtet O. Kohlrausch²⁾.

Nach R. Köhler³⁾ werden bei Neapel Versuche angestellt, Sorghumzucker zu gewinnen.

H. Grosjean⁴⁾ empfiehlt den Sorghumanbau für Südfrankreich.

Die Vereinigten Staaten lieferten 1884 etwa 25000 Tonnen Ahornzucker, namentlich in Vermont, dann New-York, Pennsylvanien; ausserdem etwa 300 Tonnen Sorghumzucker, doch wird voraussichtlich der Sorghumanbau gänzlich als nicht lohnend aufgegeben werden (vgl. S. 762)⁵⁾.

1) Deutsches Handelsarchiv 1885 S. 934.

2) Organ des österr. Vereins f. Rübenzucker 1885 S. 121.

3) Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 1684.

4) Bullet. Soc. d'Encouragem. 12 S. 307.

5) Deutsches Handelsarchiv 1885 S. 1006.

Sorghum wächst zwar in ganz Japan, gibt aber nur wenig Zucker. Zuckerrohr wird in den südlichen Provinzen Sikoko, Kiushu und auf den Inselgruppen Dshima und Riu-Kiu gebaut. Japanischer und Chinesischer Rohrzucker haben folgende Zusammensetzung ¹⁾:

Japanischer Zucker.

	1	2	3	4	5
Rohrzucker	91,39	84,62	80,29	71,01	70,97
Glykose	2,20	4,98	7,10	5,23	8,30
Wasser	1,22	2,97	5,10	3,56	5,74
Asche	0,07	1,25	1,36	2,82	4,16
Reste	5,12	6,18	6,15	17,38	6,40
Unlösbar in Wasser .	—	—	—	—	4,43

Formosazucker.

	1	2	3	4	5
Rohrzucker	91,55	90,32	88,51	85,07	79,50
Glykose	2,54	1,27	4,10	6,19	8,40
Wasser	1,01	1,30	2,06	2,87	4,23
Asche	Spur	0,29	0,22	6,33	1,50
Reste	4,90	6,82	5,11	5,54	6,08

Von der besten zur schlechtesten Sorte geht die Farbe von hellgelb zu dunkelbraun. Man sieht, dass Formosazucker stets reiner ist, als die entsprechende japanische Sorte, trotzdem steht letztere durchschnittlich 10 bis 20 Proc. im Preise höher.

Nach L. Aubert und V. Giraud in Lyon (D. R. P. Nr. 32 388) geht Stärke mit Wasser Saccharose nach der Gleichung $2C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$ und vereinigen sich Glykose mit Stärke gleichfalls zu Saccharose: $C_6H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6 = C_{12}H_{22}O_{11}$. Zur Ausführung des Verfahrens werden 100 Kilogramm Kartoffeln mit 1 Kubikmeter Wasser und 5 Kilogramm Schwefelsäure nebst Spuren von Salpetersäure auf 100 Grad erhalten. Ist die Stärke gelöst, so lässt man einen elektrischen Strom von 11 Ampère hindurchgehen unter Verwendung von Elektroden aus Antimon haltigem Blei. Von Zeit zu Zeit kehrt man die Stromrichtung um, so dass die Pole gewechselt werden. Nach etwa 2 Stunden überzeugt man sich mit Hilfe von Jodtinctur und Alkohol, ob die Umwandlung vor sich gegangen ist. Zeigt sich dabei weder eine Färbung noch ein Niederschlag, so wird der Strom unterbrochen und die Lösung mit kohlensaurem Kalke sowie mit einem starken Ueberschusse von Kalihydrat behandelt, um das Dextrin und die Glykose, welche der Einwirkung des elektrischen Stromes entgangen sind, zu zerstören. Vor dem später vorzunehmenden Filtriren und Saturiren mit Kohlensäure

1) Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 361.

setzt man etwas basisch essigsaures Blei zu, um die Farbstoffe zu fällen, welche sonst hemmend auf die Krystallisation der Saccharose einwirken könnten. — Nach C a z e n e u v e ¹⁾ ist diese ganze Sache Schwindel.

Eine Nachricht von der Entdeckung einer neuen, an Ergiebigkeit den Indern übertreffenden, Zuckerpflanze machte in den Tageblättern kürzlich die Runde, doch ist dieselbe bereits auf ein bescheidenes Maass zurückgeführt. Es handelte sich um die Blüthe des Mowra- oder Mowababaaumes, der in der südlichen Hälfte Hindostans sehr verbreitet ist. Diese Blüthe habe einen süßlichen Geschmack, ähnlich dem von Manna, und soll die Hälfte ihres Gewichts an reinem Zucker liefern. Der Baum selbst, der auch in den nördlichen Gegenden des Himalayagebietes sehr häufig vorkommt, erheische weder eine besondere Sorgfalt, noch eine eigene Kultur. Er bringe jährlich 500 Kilogr. an Blüthen, welche aus einem dieser Baumriesen jährlich an 250 Kilogr. Zucker gewonnen würde.

Nach anderen Angaben ²⁾ enthalten die Blüthen zwar 42,2 Proc. Rohrzucker (F.), aber keinen Traubenzucker, und nur 1,04 Proc. Rohrzucker, so dass an eine Verarbeitung derselben auf Zucker nicht zu denken ist.

Zur Bestimmung von Rohrzucker neben Milchzucker haben A. W. Stokes und R. Bodmer ³⁾ den Milchzucker mit Fehling'scher Lösung und dann den Gesamtzucker bestimmen.

Vermischt man nach Lorin ⁴⁾ gleiche Theile Oxalsäure und Milchzucker und erwärmt diese Mischung im Wasserbade, so schmilzt die Mischung und färbt sich zuerst spurweise, beim längeren Erhitzen ein wenig dunkler. Befindet sich auch nur 1 Proc. Rohrzucker in der Mischung, so wird dieselbe beim Erwärmen sehr rasch dunkler; sind mehrere Proc. Rohrzucker vorhanden, so wird sie grünbraun bis schwarz. — L e b e r s s l e r ⁵⁾ bestätigt die Brauchbarkeit dieser Reaction.

Diejenigen Kohlenhydrate, welche man unter der Bezeichnung „Zuckerarten“ zusammenfasst, lassen sich in zwei grosse Gruppen theilen: in solche, welche, abgesehen von einem Gehalte an Krystallwasser nach der Formel $C_6H_{12}O_6$ und in solche, die nach der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zusammengesetzt sind. Beide Gruppen sind ziemlich gut durch ein mehr oder weniger gemeinsames Verhalten von einander unterschiedbar, aber diese Gruppeneintheilung lässt sich nach C. Scheibler ⁶⁾ aus der bisher gebräuchlichen Bezeichnung der Zuckerarten nicht erkennen. Die Namen der Zuckerarten haben, gleichgültig ob letztere 6 oder 12 C. im Molekül haben, fast ausnahmslos die Endigung „ose“ erhalten.

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. 11 S. 428.

²⁾ Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 1499.

³⁾ Chem. News 1885 S. 194.

⁴⁾ Pharm. Zeitschrift f. Russland 17 S. 372.

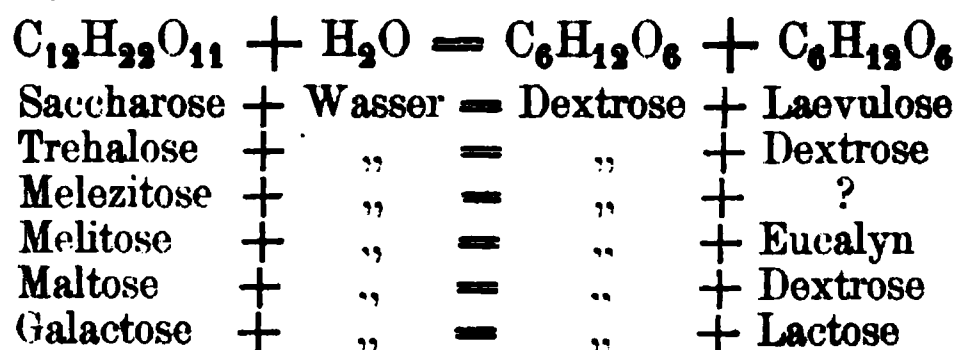
⁵⁾ Pharm. Centrallh. 1885 S. 244.

⁶⁾ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 646.

I. Zu der Gruppe $C_6H_{12}O_6$ gehören vornehmlich die folgenden Zucker: Dextrose (Traubenzucker, Stärkezucker u. s. w.), Laevulose (Fruchtzucker), Arabinose, Cerasinose, Lactose (bez. Galactose), Sorbin, Eucalyn, Inosit, Dambose, Mannitose und andere mehr.

II. Zu der Gruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$ zählen: Saccharose (Rohrzucker), Trehalose (Mycose), Melezitose, Melitose (Raffinose), Maltose, Galactose (bez. Lactose, Milchzucker). — Bekanntlich zerfallen nun die Zucker dieser letzteren Gruppe bei der Einwirkung verdünnter Säuren (Inversion), unter Aufnahme der Elemente des Wassers, in gleiche Mengen Zucker der Gruppe I, so zwar, dass der eine dieser Zucker stets Dextrose ist.

Wir haben:



Es würde sich nun nach Scheibler empfehlen: für die Namen der invertirbaren Zuckerarten mit C_{12} (Gruppe II) die Endung „biose“, welche aus dem Zahlwort „bi“ und der Endung „ose“ zusammengesetzt ist, zu benutzen, um damit der Thatsache Ausdruck zu geben, dass diese Zucker in zwei Zucker der Gruppe I zerlegbar sind. Wir würden dann nur sechs Namen zu ändern haben und setzen müssen:

Saccharobiose	für Saccharose
Trehabiose (Mycobiose)	„ Trehalose (Mycose)
Melezibiose	„ Melezitose
Melibiose	„ Melitose
Maltobiose	„ Maltose
Lactobiose	„ Galactose (Lactose).

Nach Versuchen von P. Hermann¹⁾ entsteht aus Saccharin, welches aus Invertzucker mit Kalk dargestellt war, beim Schmelzen mit Kali bei 205 bis 220° Milchsäure. Hiernach ist das Saccharin als Zwischenprodukt zwischen Dextrose und Milchsäure zu betrachten.

K. Kiliani²⁾ bespricht das Isosaccharin aus Milchzucker und das Metasaccharin (vgl. J. 1883. 828).

Auf der Erfindungsausstellung in London war von C. Fahlberg in New-York unter der falschen Bezeichnung „Saccharin“ ein ungemain süß schmeckendes weisses Pulver ausgestellt, welches den Zucker ersetzen soll. Diese neue Verbindung wird als Anhydroorthosulfaminbenzoësäure, $C_6H_4 \cdot CO \cdot SO_2NH$, bezeichnet. Nach Angabe einer Flugschrift: „Saccharin, Patent Dr. C. Fahlberg in New-York und A. List in Leipzig (New-York 1885)“ löst sich dieser Stoff schwer in

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1333.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 631.

kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser. Der Geschmack soll viele Hundertmal süsser sein als der von Traubenzucker. Stärkezucker, mit 0,05 bis 0,1 Procent dieser Verbindung versetzt, soll den Rohrzucker in jeder Beziehung vertreten. — Damit soll also der Rübenzucker beseitigt, der chemischen Industrie dagegen durch die Lieferung von Schwefelsäure, Salzsäure, Chlorkalk und Soda aufgeholfen werden, der Kohlenindustrie durch Nachfrage nach Toluol, der Landwirthschaft durch Lieferung des zur Beschaffung des Stärkezuckers erforderlichen Getreides. Als sehr schätzenswerth werden überdies die grossen antiseptischen Wirkungen des Stoffes bezeichnet.

A. Stutzer¹⁾ empfiehlt diesen neuen Süsstoff, welcher entweder den Zucker ersetzt oder dem Stärkezucker mehr Süsskraft verleiht. Die Versuche des Saccharins mit Stärkezucker ergaben, dass ersteres auf dünne Zuckerlösungen conservirend und zwar in höherem Grade als Thymol und fast gleich mit Salicylsäure wirkt. Nach Stutzer scheint Fahlbergs Saccharin ein unbedenklicher Zusatz zu Nahrungsmitteln zu sein, und empfiehlt er dasselbe für die Zuckerbäckerei, Liqueurfabrikation, für Pulver, Pastillen und andere Arzneien als intensiven Süsstoff, sowie als Versüssungsmittel für die Nahrung der Diabetiker.

(Referent hatte kürzlich Gelegenheit, diesen wunderbaren Stoff zu kosten. Etwa 1 Milligrm. desselben, auf die Zunge gebracht, entwickelte anfangs einen an Benzoëssäure erinnernden, dann einen eigenthümlich süssen Geschmack, welcher mehrere Stunden anhielt und dadurch schliesslich so unangenehm wurde, dass zur Beseitigung desselben etwas China genommen werden musste. Diese Eigenschaft erscheint wenig geeignet für die Einführung dieses Süsstoffes an Stelle von Zucker. Welche Wirkungen ferner der tägliche Genuss eines antiseptischen Stoffes auf den menschlichen Körper haben wird, müssen erst noch langdauernde Versuche zeigen. Zu berücksichtigen ist ferner, dass dieses sogen. Saccharin bestenfalls lediglich ein Genussmittel sein würde, während Zucker zugleich ein Nahrungsmittel ist. 100 Kilogramm Rohrzucker von 96 Proc. kosten zur Zeit 46 Mark oder nach Abzug der Steuer rund 28 Mark, während nach König (Nahrungsmittel, S. 210) der Nährwerth von 100 Kilogramm solcher Stickstoff freier Extractstoffe 25 Mark beträgt, so dass auf Rechnung des „Süsstoffes“ nur 3 Mark kämen. F.)

Statistik.

Entwicklung der Rübenzuckerindustrie. Nachdem L. J. 1747 Marggraf in Berlin auf den Gehalt der Runkelrübe an krystallisirbarem Zucker hingewiesen hatte, gelang es etwa 50 Jahre später dessen Schüler Achar d thatsächlich, im Grossbetriebe 6 Proc.

1) Deutsch-Amer. Apotheker-Zeit. 1885 S. 425.

krystallisirten Zucker aus den Rüben abzuscheiden, so dass wir die ersten mit Erfolg gekrönten Anfänge der Rübenzuckerindustrie in Preussen zu suchen haben (vgl. J. 1877. 651). Während der Continentsperre entstanden Hunderte von Rübenzuckerfabriken, welche jedoch wieder eingingen. Bald aber entstanden neue, doch verglichen Justus Liebig und mit ihm K n a p p noch i. J. 1851 die deutsche Rübenzuckerindustrie mit einer üppig wuchernden Treibhauspflanze, die nur auf Kosten des Ganzen mit bedeutenden Opfern gepflegt werden könne und keinerlei Zukunft habe (vgl. J. 1858. 302). Jetzt liefert Deutschland etwa $\frac{1}{4}$ der gesammten Zuckerproduktion der Erde ¹⁾.

Folgende Zusammenstellung zeigt die allmähliche Entwicklung der deutschen Rübenzuckerindustrie bis 1870 und zwar wurden die Jahre ausgewählt, in denen die Rübensteuer eingeführt bezieh. geändert wurde (vgl. J. 1872. 480):

Betriebsjahr	Zahl der Fabriken	Steuer für 100 Kilogramm. Rüben Pfennig	Rohzucker- produktion Tonnen	1 Theil Rohzucker erforderte Rüben	Durchschnitt- lich lieferte jede Fabrik Rohzucker Tonnen
1836/37	122	0	1 408	18,0	11
1840/41	145	5	14 205	17,0	98
1841/42	135	10	15 741	16,3	117
1844/45	98	30	12 968	15,0	132
1850/51	184	60	53 349	13,8	290
1853/54	227	120	71 038	13,0	313
1858/59	257	150	144 364	12,7	562
1869/70	296	160	217 192	11,9	734
1884/85	408	160	1 122 030	9,2	2753

Anfangs wirkte somit die Besteuerung des Rübenzuckers hemmend auf die Entwicklung der Industrie, dann aber war sie die Veranlassung, dass möglichst zuckerreiche Rüben gebaut und dass die Fabrikation auf möglichst hohe Ausbeuten eingerichtet wurde. Dem entsprechend fiel der Rübenbedarf von 18 auf 9 Th. für 1 Th. Zucker. Während ferner 1837 auf jede Fabrik nur 11 Tonnen Zucker entfallen, lieferte 1884/85 jede durchschnittlich 2753 Tonnen, also 250mal so viel. Diese Vergrößerung der Fabriken, verbunden mit erheblichen Verbesserungen der Fabrikeinrichtungen ergab eine bedeutende Ersparniss an Arbeitskraft in den mit Diffusion arbeitenden Fabriken, wie nachfolgende Zusammenstellung im Vergleich mit der Zusammenstellung J. 1884. 900 zeigt, während die Fabriken mit älteren Saftgewinnungsverfahren keine Fortschritte gemacht haben, auch wohl nicht machen können.

1) J. 1856. 204; 1858. 300; 1860. 341; 1865. 466; 1872. 480; 1877. 647; 1878. 768; 1879. 699; 1880. 548; 1881. 584; 1882. 696; 1883. 808; 1884. 887.

Die Ergebnisse des Jahres 1884/85.

Die Rübenzucker-Fabriken									
Verwaltungsbezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampf- maschinen betrieben:		Von den Fabriken gewannen aus den zerkleinerten Rüben den Saft mittels				verarbei- teten an Rüben zusammen	Rohzucker aller Produkte (berechnet)
		Zahl	mit zu- sammen Pferde- kräften	Pressverfahrens	Maceration	Ausschleuderns	Diffusion		
								100 Kilgr.	100 Kilogrm.
Prov. Ostpreussen	3	36	495	—	—	—	3	412 020	(1) 51 260
Prov. Westpreussen	18	197	3 190	—	—	—	18	4 310 968	(2) 520 109
Prov. Brandenburg	14	152	1 668	1	—	—	13	2 226 053	(3) 249 536
Prov. Pommern	8	76	1 354	—	—	—	8	1 754 019	(4) 191 580
Prov. Posen	16	194	3 402	—	—	—	16	4 684 723	(5) 561 289
Prov. Schlesien	58	618	8 580	2	—	—	56	13 551 756	(6) 1 505 583
Prov. Sachsen	130	1285	14 524	—	—	—	130	36 368 475	(7) 3 860 001
Land F. Schwarzb. Unterherrschaften	3	29	415	—	—	—	3	686 169	77 550
Prov. Schlesw.-Holst.	5	52	1 011	—	—	—	5	690 567	(8) 65 153
Prov. Hannover	42	467	6 233	—	—	—	42	10 787 576	(9) 1 120 026
Prov. Westfalen	5	55	912	—	—	—	5	1 375 352	137 029
Prov. Hessen-Nassau	4	35	499	—	—	—	4	1 048 285	103 512
Prov. Rheinland	12	131	2 880	—	—	1	11	4 119 192	(10) 485 944
Zusammen Preussen	318	3322	45 163	3	—	1	314	82 015 155	(11) 8 928 572
Bayern	3	23	451	—	—	—	3	532 687	53 486
Sachsen	3	33	795	—	—	—	3	764 405	81 384
Württemberg	5	52	649	—	—	—	5	1 026 315	107 766
Baden	1	8	150	—	—	—	1	316 640	34 886
Württemberg	3	31	595	—	—	—	3	763 635	78 046
Mecklenburg	5	61	929	—	—	—	5	1 838 558	190 509
Thüringen einschl. d. Grossh. S. Aemter Alstedt u. Oldis-									
leben	6	77	1 054	—	—	—	6	1 793 131	(12) 204 451
Sachsen-Anschweig	31	266	2 982	—	1	—	30	8 288 740	(13) 853 379
Anhalt	31	309	3 318	1	—	—	30	6 566 506	(14) 684 877
Sachsen-Anschweig	2	14	113	—	—	—	2	121 111	12 947
überh. ind. Fabriken									
mit Diffusionsverf.	402	4141	55 627	—	—	—	402	103 418 807	11 165 722
and. Verfahren	6	55	492	4	1	1	—	608 076	64 581
Zusammen	408	4196	56 119	4	1	1	402	104 026 883	(15) 11 230 303

Ausser den nachgewiesenen Rübenmengen und einem Theil der im Laufe der Betriebszeit gewonne-
nen Melasse sind zur Herstellung der angegebenen Zuckerprodukte an aus dem Vorjahre stammender
oder aus anderen Fabriken angekaufter Melasse mitverarbeitet worden: (Doppelcentner = 100 Kilogrm.)
1) in Ostpreussen 14 853, 2) in Westpreussen 59 181, 3) in Brandenburg 12 300, 4) in Pommern 7155, 5) in
Posen 41 000, 6) in Schlesien 127 600, 7) in Sachsen 301 838, 8) in Schleswig-Holstein 2890, 9) in Hannover
1927, 10) in Rheinland 83 659, 11) zusammen in Preussen rund 782 000, 12) in Thüringen 10 216, 13) in
Sachsen-Anschweig 20 000, 14) in Anhalt 26 000, 15) im ganzen Zollgebiet rund 838 000.

Verwaltungsbezirke	Auf 1 Hektar wurden Rüben geerntet	An Rüben wurden in jeder 12stündigen Arbeitsschicht durchschnittlich verarbeitet	Aus 100 Kilogrm. versteuerten Rüben wurden gewonnen:				Aus 100 Kilogrm. Füllmasse wurden erzielt:		Zur Darstellung von
			Füllmasse	Rohzucker aller Produkte	Melasse	zusammen an verkäuflichen Produkten	Rohzucker aller Produkte	Melasse	
	100Kg.	100Kg.	Kilgr.	Kilgr.	Kilgr.	Kilgr.	Kilgr.	Kilgr.	10
Preussen.									
Prov. Ostpreussen .	—	1164	16,33	12,44	3,03	15,47	76,19	18,57	
Prov. Westpreussen	198	1231	15,43	12,06	2,56	14,62	78,20	16,57	
Prov. Brandenburg .	285	812	14,33	11,21	2,44	13,65	78,20	17,02	
Prov. Pommern . .	252	1083	15,85	10,92	2,27	13,19	68,92	14,33	
Prov. Posen . . .	185	1581	14,98	11,98	2,52	14,50	79,97	16,78	
Prov. Schlesien . .	263	981	14,57	11,11	2,59	13,70	76,24	17,80	
Prov. Sachsen . .	335	1010	13,77	10,61	2,49	13,10	77,11	18,06	
Dazu Schwarzburg, Unterherrschaften	264	966	13,66	11,30	2,31	13,61	82,77	16,93	
Prov. Schlesw.-Holst.	256	1249	11,95	9,43	2,31	11,74	78,93	19,31	1
Prov. Hannover . .	339	1259	13,15	10,38	2,72	13,10	78,95	20,65	
Prov. Westfalen . .	283	1395	12,40	9,96	2,64	12,60	80,34	21,23	1
Prov. Hessen-Nassau	278	1310	12,92	9,87	3,12	12,99	76,43	24,13	1
Prov. Rheinland . .	319	1441	15,11	11,80	1,85	13,65	78,09	12,28	
Durchschnitt für Preussen . . .	323	1087	14,07	10,89	2,51	13,40	77,40	17,86	
Bayern	275	911	15,43	10,04	3,28	13,32	65,06	21,22	
Sachsen	263	1313	13,11	10,65	2,52	13,17	81,22	19,22	
Württemberg . . .	286	1027	14,15	10,50	3,52	14,02	74,25	24,87	
Baden	265	1227	14,39	10,02	2,69	13,71	76,55	18,69	
Hessen	313	985	13,13	10,22	3,29	13,51	77,81	25,05	
Mecklenburg . . .	342	1555	13,04	10,36	2,27	12,63	79,49	17,43	
Thüringen einschl. Allstedt u. Oldis- leben	368	1256	15,21	11,40	2,10	13,50	74,98	13,77	8
Braunschweig . .	377	1103	13,01	10,30	2,19	12,49	79,14	16,87	9
Anhalt	323	817	13,24	10,43	2,51	12,94	78,80	18,97	9
Luxemburg	206	531	14,29	10,69	3,35	14,04	74,79	23,46	9
Durchschnitt vom ganzen Zollgebiet, und zwar: in Fabriken									
mit Diffusionsverf.	329	1083	13,92	10,80	2,49	13,29	77,54	17,90	9
„ and. Verfahren	342	382	14,24	10,62	3,31	13,93	74,60	23,22	9
zusammen . . .	329	1072	13,93	10,79	2,50	13,29	77,52	17,93	9

Einen nicht unwesentlichen Antheil an der höheren Ausbeute hat aber auch die Melassenentzuckerung. Nach der Reichsstatistik entzuckerten 1876/77 mindestens 68 Fabriken mit Osmose, 8 Fabriken mit Elution, 1877/78 über 80 mit Osmose und mindestens 12 mit Elution; dann:

	1878/79	1879/80	1880/81	1881/82	1882/83	1883/84	1884/85
Osmose	90	111	121	135	124	115	79
Elution	23	35	39	44	50	46	51
Substitution . .	—	—	4	4	8	13	10
Fällung	—	—	—	3	3	4	5
Strontianit . .	—	—	—	2	4	4	4
Ausscheidung . .	—	—	—	—	—	2	13

Sonach geht das Osmoseverfahren wieder zurück, weil dasselbe aus der Melasse nur 16 bis 30 Proc. minderwerthigen Zuckers liefert, während durch Elution 31 bis 36 Proc., durch Substitution 30 bis 35 Proc., durch Fällung bis 40 Proc., durch Strontian bis 42 Proc. und durch Ausscheidung etwa 34 Proc. Zucker gewonnen werden. Letzteres Verfahren verdient besondere Beachtung. — Im letzten Betriebsjahre haben 13 Fabriken bei einmaliger Osmosirung aus 8522 Tonnen Melasse (unter dieser Bezeichnung ist vielfach Ablaufsyrop vom zweiten Produkt, auch kleinere Mengen Ablaufsyrops vom ersten Produkt zu verstehen) 1400 Tonnen Rohzucker (16,43 Proc.), 16 Fabriken bei zweimaliger Osmose aus 14972 Tonnen Melasse 3105 Tonnen = 20,74 Proc. Rohzucker und 3 Fabriken bei dreimaliger Osmose aus 1862 Tonnen Melasse 609 Tonnen = 32,69 Proc. Rohzucker gewonnen. — Ueber die bei den sonstigen Entzuckerungsverfahren erzielten Ausbeuten liegen vereinzelte Angaben vor, wonach in 10 Fabriken im Wege der Elution aus 18600 Tonnen Melasse 5705 Tonnen = 30,67 Proc. Rohzucker gewonnen worden sein sollen (die angegebenen Entzuckerungsergebnisse sind sehr ungleich und schwanken, für die einzelnen Fabriken berechnet, zwischen 25 und 38 Proc. Zuckergewinn), ferner in 5 Fabriken mittels der Substitution aus 7706 Tonnen Melasse 2416 Tonnen = 31,35 Proc. Rohzucker, in 3 Fabriken mittels des Ausscheidungsverfahrens aus 3582 Tonnen Melasse 1199 Tonnen = 33,47 Proc. Rohzucker, in 1 Fabrik mittels Fällungsverfahrens aus 960 Tonnen Melasse (zum grösseren Theil Ablaufsyrop vom ersten Produkt) 373 Tonnen = 38,86 Proc. Rohzucker und in 2 Fabriken mittels des Strontianitverfahrens aus 2218 Tonnen Melasse 933 Tonnen = 42,07 Proc. Rohzucker.

Die von den Fabriken Dessau, Hildesheim, Waghäusel, Rositz und Frellstedt, welche keine Rüben verarbeiten, aus Melasse gewonnenen Zuckermengen sind in obiger Statistik nicht berücksichtigt. Nach Her-

bertz ¹⁾ sind dieses etwa 23 700 Tonnen, so dass darnach die Zuckerproduktion Deutschlands rund 1 147 000 Tonnen beträgt.

Im Jahre 1876 machte eine der grössten Zuckerfabriken Deutschlands die Angabe über die Selbstkosten von 100 Kilogr. Rohzucker zu 76,62 Mark. Infolge sehr ermässigten Rübenpreise und aller irgends möglichen Ersparnisse im Betriebe sind die Selbstkosten zwar für 1884/85 auf 3,84 bis 6,25 M. für 100 Kilogr. Rüben zurückgegangen oder etwa 35 bis 60 M. für 100 Kilogr. Zucker, während der Verkaufspreis von 100 Kilogr. Zucker im Mittel nur 44,5 M. (gegen 55 M. im Vorjahre) betrug, ja im December 1884 sogar nur 37,9 M., so dass sehr viele Fabriken das Betriebsjahr mit grossen Verlusten abschlossen ²⁾.

Die Zuckerfabrik Soest erzielte 1884/85 auf Rüben berechnet 13,5 Proc. Füllmasse. Die Ausbeute betrug an erstem Produkt 9,12 Proc. und 1,95 Proc. an Nachprodukten, so dass 100 Th. Rüben 11,07 Th. Zucker ergaben. Die Polarisation des ersten Produktes nach den Ausfallproben beim Verkauf ergab als Durchschnitt 95,15 Proc., mit einem Aschengehalt von 1 Proc. Insgesamt wurden 2448,6 Tonnen Zucker verkauft und dafür 975 215,15 Mark gelöst, so dass sich ein Durchschnittspreis für 100 Kilogr. von Netto 39,82 M. (baar nach Abzug des Scontos) ergibt. Die Verluste an Zucker auf Rüben berechnet betrugen in den ausgelaugten Schnitzeln 0,33 Proc., im Druckwasser der Diffusion 0,04 Proc., im Absüsswasser der Filtration 0,03 Proc., im Scheideschlamm 0,04 Proc., zusammen 0,44 Proc. Die verarbeiteten Rüben wurden im Durchschnitt mit 198,106 Pf. bezahlt. Die eigentlichen Betriebsunkosten einschliesslich der Abschreibungen gibt der Bericht für 50 Kilogr. Rüben wie folgt an:

Feuerung	12,482 Pf.	Transport	39,105 Pf.
Knochenkohle	1,353 „	Courtage	1,109 „
Kalk	1,327 „	Agio	0,032 „
Betriebsunkosten	4,807 „	Krankenkasse	0,335 „
Lohn	10,091 „	Fastage	0,129 „
Gehalte	3,253 „	Delcredere	0,094 „
Zinsen	4,791 „	Oekonomie	0,343 „
Kleine Unkosten	1,001 „	Abschreibungen	6,477 „
	<u>39,105 Pf.</u>		<u>47,624 Pf.</u>
Somit für 100 Kilogr. Rüben.			
	Fabrikation	95,25 Pf.	
	Rüben	198,11 „	
	Steuer	160,00 „	
		<u>453,36 Pf.</u>	

oder für 100 Kilogr. Rohzucker fast 41 Mark.

1) Deutsche Zuckerindustrie 1886 S. 47; diese Zuckermengen entsprechen einer Ausfuhrprämie von $4\frac{1}{4}$ Millionen Mark.

2) Z. B. Dahmen mit 438 780 Mark, Königslutter 245 000 M., Neuwerk bei Hannover 240 814 M., Watenstedt 216 960 M. Verlust, während Waghäusel mit 352 343 M., Alt Jauer mit 239 781 M., Schöppenstedt mit 201 519 M. Gewinn abschlossen.

Diese augenblicklich traurige Lage der deutschen Zuckerindustrie ist dadurch mit bedingt, dass ein erheblicher Theil der übrigen europäischen Staaten, welche willige Abnehmer des deutschen Zuckers waren, ihren Bedarf mehr und mehr selbst decken, ja sogar Zucker ausführen, so dass bei der gewaltigen Vergrößerung der deutschen Produktion die Preise bis unter die Gestehungskosten geworfen wurden.

Für den europäischen Wettbewerb kommen hauptsächlich Oesterreich, Frankreich und Russland in Frage.

In Oesterreich, einschliesslich Ungarn ¹⁾ verarbeiteten im Jahre 1835 erst 17 Fabriken 18 704 Tonnen Rüben, 1845 48 Fabriken 87 360 Tonnen Rüben, 1855/56 109 Fabriken 210 200 Tonnen Rüben; 1866/67 verarbeiteten 132 Fabriken mit Pressen, 3 mit Schleudern, 2 mit Diffusion und 2 mit Maceration 1 145 264 Tonnen Rüben. Ferner ergibt sich für Oesterreich:

Betriebsjahr	Zahl der betriebl. Fabriken				Rübenmenge Tonnen	Bewegungs- (Dampf-) maschinen		Wasserwerke	Knochenkohle- verbrauch Tonnen	Osmosebatterien Zahl
	mit Diffusion	mit Pressen	mit Schleudern	Zusammen		Zahl	Pferdekkräfte			
1884/85	—	—	—	—	4 356 120	—	—	—	—	—
1883/84	218	12	—	230	4 184 568	2403	25 809	31	36 590	1597
1882/83	217	15	—	232	4 886 320	2295	24 079	25	34 900	1479
1881/82	213	17	—	230	4 296 858	2121	21 537	27	33 804	1307
1880/81	210	17	—	227	4 409 723	1998	19 118	20	37 146	882
1879/80	204	22	—	226	2 625 292	1873	16 792	11	31 319	518
1878/79	—	—	—	226	2 828 780	1726	15 059	22	29 241	308
1877/78	—	—	—	229	2 284 600	1651	14 146	23	28 426	275
1876/77	—	—	—	227	1 489 154	1558	13 357	13	20 082	—
1875/76	176	54	1	231	1 293 067	1544	13 150	24	21 174	—
1874/75	138	86	2	226	983 279	1488	12 855	16	19 263	—

Die augenblickliche Verbreitung der Fabriken und deren Verarbeitungsweise ergibt sich aus folgender Zusammenstellung (s. Tabelle S. 774).

Die Ausfuhr betrug im Betriebsjahre 1884/85 129 108 Tonnen raffinirten Zucker und 215 565 Tonnen Rohzucker, zusammen auf Rohzucker berechnet 370 459 Tonnen. Dafür wurden an Steuer vergütet 35 173 674 Gulden, während an Rübensteuer und Zuckerzoll überhaupt nur 34 728 633 Gulden eingenommen waren. Da nun nach dem Gesetze vom 18. Juni 1880 ein Reinerträgniss an Zuckersteuer von 11 600 000

1) J. 1876. 722; 1877. 649; 1878. 773; 1880. 563; 1884. 910.

Betriebsjahr 1885/86		Böhmen	Mähren	Schlesien	Nieder-Oesterr.	Galizien	Ungarn	Zusammen
Zuckerfabriken	in Betrieb	140	48	9	3	1	14	215
	ausser Betrieb	10	3	—	—	—	—	13
Saftgewinnung	Diffusion	139	44	9	1	1	9	203
	Pressen	—	4	—	2	—	5	11
	Osmose	105	38	9	2	1	11	166
Melasse-Entzuckerung	Elution	—	1	—	—	—	—	1
	Steffen's Aussch.	1	2	—	—	—	—	3
	Manoury	—	—	—	—	—	1	1
	Strontian	2	—	—	—	—	—	2
Raffinerien in Betrieb		11	3	1	—	—	—	15

Gulden dem Staate garantirt ist, so müssen die Zuckerfabriken 12 045 041 Gulden nachzahlen. Bei so unsicheren Verhältnissen ist eine gedeihliche Entwicklung der Zuckerindustrie mindestens sehr erschwert (vgl. J. 1880. 563 u. 569).

In Frankreich war im Jahre 1824 nur die Fabrik in Arras im Betriebe. 1827 werden bereits 39 Fabriken aufgeführt mit einer Gesamtproduktion von nur 1218 Tonnen, 1841 aber 386 Fabriken mit 26 842 Tonnen, so dass jede Fabrik durchschnittlich 70 Tonnen Zucker lieferte. Im Jahre 1858 werden noch 340 Fabriken aufgeführt mit einer Jahresproduktion von 151 514 Tonnen Zucker¹⁾. — Die Betriebseinrichtungen und Verbreitung der französischen Zuckerindustrie ergibt sich aus folgender Zusammenstellung (s. Tabelle S. 775).

Danach ist die Einrichtung der meisten Fabriken recht mangelhaft, die Rüben sind schlecht. Um diese Zustände zu bessern, ist seit 1884 den Fabriken freigestellt, statt der bisherigen Fabrikatsteuer ihre Rüben zu versteuern, und zwar wird der Ertrag für die Rüben mit Diffusion auf 6 Proc., bei Pressen auf nur 5 Proc. angenommen. Für 1887/88 ist für alle Fabriken ein Ertrag von 6,25 Proc., 1890/91 von 7 Proc. festgestellt. Im laufenden Betriebe sind bereits 329 Fabriken zur Rübensteuer übergegangen (sogen. abonnierte Fabriken), 107 sind bei der Fabrikatsteuer geblieben. Schon jetzt hat eine Anzahl Fabriken, namentlich im Departement Nord und Bas de Calais, den Betrieb eingestellt, andere werden folgen müssen, während in günstiger gelegenen Gegenden der Rübenbau — zum nicht geringen Theile mit deutschen Samen — einen vorher für kaum möglichen Aufschwung genommen hat. Diese Fabriken erhalten in Folge der neuen Besteuerung eine sehr bedeutende Ausfuhrprämie, ein Umstand, mit welchem die deutsche Zuckerindustrie zu rechnen haben wird²⁾.

1) Dingl. polyt. Journ. 1825. 18, 122; Jahresber. 1861. 370; 1882. 708; 1883 808; 1884. 908 u. 913.

2) Die Zuckerproduktion betrug vom 1. September bis 15. Februar 1884/85 240 326 Tonnen, 1885/86 244 407 Tonnen.

Departements	1883/84										1884/85									
	Zahl der Fabriken	Zahl der Saffstationen in Kilometern	Tonnen Ver- arbeitete Rüben- menge	Tonnen Gewonnen, raffinierten Roh- zucker	Für 1 Tonne Zucker sind Rüben erforderlich	Saftgewinnung in den Fabriken durch				Saftgewinnung in den Saft- stationen durch				Zahl der Fabriken				Gesamtmzahl der Fabriken	Ge- sammt- Pro- duktion Tonnen	
						Pressen		Diffusion	Pressen		Diffusion	mit Vacuum		ohne Vacuum	mit Triple-Effet		mit Osmose			
						hydraulisch	continuirlich		hydraulisch	continuirlich										
												Zahl der Fabriken			Zahl der Saft- stationen					
												hydraulisch	continuirlich		hydraulisch	continuirlich				
Aisne	91	31	227	1 624 887	97 673,5	14,85	22	14	55	13	8	10	90	1	91	20	87	76 711		
Ardennes	11	3	18	175 400	10 420,9	15,08	1	4	6	2	—	1	11	—	11	1	11	10 763		
Nord	140	33	184	1 832 464	93 511,6	17,50	94	46	—	24	4	5	87	53	108	29	132	47 853		
Oise	37	14	123	624 687	35 917,4	15,53	11	12	14	3	9	2	36	1	85	10	33	23 703		
Pas-de-Calais	85	6	32	1 009 593	48 932,6	18,42	28	49	8	4	—	2	51	34	61	14	74	22 688		
Seine-et-Marne	13	22	165	347 712	21 273,4	14,59	3	3	7	11	—	—	13	—	13	3	12	17 146		
Seine-et-Oise	9	1	12	122 470	6 818,6	16,03	3	2	4	—	—	—	9	—	9	2	7	4 582		
Somme	68	21	163	1 120 600	63 777,9	15,69	19	21	28	18	2	1	69	—	69	32	64	43 077		
Andere Departements	29	6	58	453 160	27 681,7	14,62	3	11	15	—	6	—	29	—	29	4	29	26 361		
Summe	483	137	982	7 310 923	406 007,6	16,08	184	162	137	75	29	33	395	89	421	115	449	272 884		

In Russland ¹⁾ wurde die erste Rübenzuckerfabrik 1811 in Tula errichtet; im Jahre 1825 bestanden bereits 2 Rübenzuckerfabriken, im Jahre 1832 20, dann

Betriebsjahr	Zahl der Fabriken	Zuckerproduktion (Krystallzucker)
1849/50	332	16 380 Tonnen
1859/60	390	14 400
1869/70	271	76 800
1879/80	239	205 700
1884/85	250	368 925

Im laufenden Betriebsjahre wird sich die Produktion auf etwa 460 000 Tonnen vergrössern, und soll namentlich Italien und England mit russischem Zucker versorgt werden. Die Ueberproduktion für 1885/86 wird auf 160 000 Tonnen Zucker geschätzt.

Belgien lieferte 1884/85 88 463 Tonnen Rohzucker in 147 Fabriken; Niederlande 32 293 Tonnen weissen Zucker in 30 Fabriken. In beiden Ländern ist im laufenden Betriebsjahre die Fabrikation eingeschränkt (vgl. J. 1884. 909).

In Dänemark wurden 1875 zwei Rübenzuckerfabriken gebaut, 1883/84 lieferten 4 Fabriken 7761 Tonnen Zucker, 1884/85 wurden bereits 14 500 Tonnen Zucker erzeugt, so dass auch Dänemark Zucker ausführen muss, während es noch 1881 3500 Tonnen aus Deutschland einfuhrte. Nebenbei bemerkt, schloss die Gesellschaft der „Dänischen Zuckerfabriken“ das Jahr 1884/85 mit 1 011 902 Kronen Verlust ab.

Im südlichen Schweden bestanden im Jahre 1878 4 Rübenzuckerfabriken, davon wurden 1880 zwei ausser Betrieb gesetzt, 1881 eine neue in Yestadt, 1883 bei Landskrone und 1885 bei Lund eröffnet. Die Fabriken lieferten im Jahre 1883 22 200 Tonnen Zucker.

Von den 5 Rübenzuckerfabriken Italiens haben die von Mantua und Anagni (Rom) den Betrieb wieder eingestellt. Die drei übrigen lieferten 1884/85 nur 722 Tonnen Zucker, doch soll die Fabrik Rieti (Perugia) jetzt ebenfalls geschlossen sein, so dass nur noch Cesa (Arezzo) und San Martino (Verona) arbeiten, wegen mangelhafter Rüben mit wenig Aussicht auf Erfolg ²⁾.

In Ostrumelien will eine französische Gesellschaft Zuckerfabriken errichten; die dort gezogenen Rüben zeichnen sich durch hohen Zucker-gehalt aus.

Die einzige Rübenzuckerfabrik in Grossbritannien, Lavenham, arbeitet bis jetzt ohne nennenswerthen Erfolg (vgl. S. 724).

In den Vereinigten Staaten ist nur eine Fabrik im Betriebe, in Alvarado in Californien, welche im Jahre 1884 800 Tonnen, 1885 1000 Tonnen Rübenzucker lieferte; Versuchsfabriken in New-Jersey haben bis jetzt keinen Erfolg. Auch die Fabrik in Alvarado arbeitet sehr

1) J. 1860. 343; 1864. 369; 1878. 773; 1884. 919; Marktber. 1885 Nr. 30; Deutsche Zuckerindustrie 1886. S. 347, 390 u. 478.

2) J. 1884. 917; Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 1133.

unvortheilhaft, wie aus einem Berichte des Eigenthümers Dyer in „Sugar Beet“ vom 3. August 1885 hervorgeht.

In Canada wurden im Jahre 1881 3 Rübenzuckerfabriken erbaut, in Berthier, Farnham und Coaticook, welche jedoch, bevor sie in wirklichen Betrieb kamen, wegen Geldmangel wieder geschlossen wurden. Da guter Rübenboden, billige Arbeiter und Kohlen vorhanden sein sollen, so scheint trotzdem die Rübenzuckerindustrie in Canada günstige Ausichten zu haben.

Die Zuckerfabrik Monbetzu in Japan verarbeitete 1884/85 3800 Tonnen Rüben und erzielte 5 Proc. I. Prod., 1,66 Proc. II. Prod. und 0,6 Proc. III. Prod. Nach Ch. Klemme¹⁾ sind die dortigen Verhältnisse dem Rübenbaue günstig.

Die gesammte Zuckerproduktion aller Länder beträgt etwa für:

	1885/86	1884/85	1883/84
Rohrzucker .	2 220 000 Tonnen	2 162 000 Tonnen	2 132 000 Tonnen
Rübenzucker	2 080 000	2 557 000	2 361 000
	<hr/> 4 300 000 Tonnen	<hr/> 4 719 000 Tonnen	<hr/> 4 493 000 Tonnen

Dazu kommen 1884/85 noch 26 000 Tonnen Ahornzucker und 2000 Tonnen Sorghumzucker.

Kehren wir nunmehr zu Deutschlands Zuckerindustrie zurück. Der Zuckerverbrauch in Deutschland betrug auf den Kopf der Bevölkerung berechnet im Jahre 1822 erst 0,75 Kilogrm., 1848 schon 2,67 Kilogrm., 1854 bereits 3,25 Kilogrm. und stieg, wie nachfolgende Zusammenstellung (vgl. J. 1884. 897) zeigt, im letzten Jahre auf 9,9 Kilogrm.:

Betriebsjahr 1884/85	
Produktion: Rohrzucker	Tonnen 1 123 030
Einfuhr	„ 5 304
	<hr/> Zusammen Tonnen 1 128 334
Ausfuhr	„ 673 717
Verbrauch	Tonnen 454 607
Auf den Kopf 9,9 Kilogrm.	
Abgabenertrag: Rübensteuer	166 443 012 M.
Eingangszoll	1 378 602
	<hr/> Zusammen 167 821 614 M.
Ausfuhrvergütung	128 452 707
Nettoertrag	39 368 907

Diese in der Reichsstatistik angegebene Zahl ist nicht ganz zutreffend, da einerseits die am Schlusse des Betriebsjahres noch vorhandenen Bestände von etwa 100 000 Tonnen, andererseits aber auch die aus der Melasse gewonnenen Zuckermengen nicht berücksichtigt sind. Werden diese Umstände berücksichtigt, so ergibt sich nach den Berechnungen von Hertz für 1881/82 6,96 Kilogrm., 1882/83 8,46 Kilogrm., 1883/84 8,13 Kilogrm. und für 1884/85 10,43 Kilogrm. Zucker-verbrauch.

1) Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 360 u. 614; 1886 S. 367.

Dass trotz dieser erheblichen Steigerung des Verbrauches der Steuerertrag so ungemein zurückgegangen ist, erklärt sich durch die bedeutenden Ausfuhrprämien, welche fast alle Fabriken bei dem bisherigen Steuergesetze erzielten. Unter Berücksichtigung des aus der Melasse erhaltenen Zuckers waren für 100 Kilogramm Zucker im Durchschnitte nur etwa 9,10 Kilogramm Rüben erforderlich, für welche 14,56 Mark Steuer bezahlt wurde, während bei der Ausfuhr 18 Mark vergütet wurden. Für die Gesamtausfuhr macht das etwa 22 Millionen Mark Ausfuhrprämie¹⁾. Schon im Jahre 1877/78 haben 3 in der Provinz Sachsen mit Diffusion und Elution arbeitende Zuckerfabriken nur 854 Kilogramm Rüben zu 100 Kilogramm Zucker gebraucht, entspr. 13,66 Mark Steuer, während bei der Ausfuhr 18,80 vergütet wurden, so dass die Fabriken für je 1 Tonne Rohzucker eine Prämie von 51 Mark erhielten. Die langjährigen hohen Prämien haben wesentlich die Ueberproduktion veranlasst und somit auch die jetzigen niedrigen Preise. Sie dienten ferner dazu, dass dem Auslande deutscher Zucker unter Herstellungskosten geliefert wurde, was zweifellos einen Verlust an Nationalvermögen bedeutet.

Jede Erhöhung der Rübensteuer bei entsprechender Ausfuhrvergütung würde die jetzigen unerquicklichen Zustände verschlimmern, da in guten Rübenjahren und bei günstigen Ausfuhrverhältnissen der Steuerertrag sehr gering würde, was zu neuen Besteuerungsvorschlägen und somit zu neuen Beunruhigungen der Industrie führen müsste, während in ungünstigen Jahren die Industrie stark belastet würde, so dass Fabriken in minder guten Rübengegenden erliegen müssten. So waren z. B. in Hessen-Nassau 1871/72 nur 9,43 (gleichzeitig in Westfalen 16,71), 1876/77 aber 13,02 Tonnen Rüben auf 1 Tonne Zucker erforderlich und 1884/85 in Ostpreussen 8,04 Tonnen (entspr. 12,86 Mark Steuer), in Schleswig-Holstein aber 10,6 Tonnen (entspr. 16,96 Mark Steuer). Diese Unsicherheit wird vermindert durch Ermässigung der Steuer — nach Herbertz²⁾ Vorschlag auf 1,20 Mark — wenn gleich es wohl richtiger wäre, wenn eine wesentlich für die Ausfuhr arbeitende Industrie frei gegeben würde unter Erhebung einer entsprechenden Verbrauchssteuer. Auch für die Fabrikatsteuer haben sich Einige ausgesprochen³⁾, doch stehen derselben noch Bedenken entgegen.

Nach den Zusammenstellungen im (Wiener) „Marktbericht“ betrugen die Vorräthe am 1. September (Tonnen):

	1885	1884	1883	1882
England . . .	307 571	287 811	212 067	227 886
Frankreich . . .	171 884	141 540	73 544	80 148
Deutschland . . .	109 700	18 250	10 250	1 750
Holland . . .	31 324	17 119	17 970	15 565
Belgien . . .	48 451	19 102	7 144	2 487
Schwimmend . . .	53 805	41 182	55 157	55 333
	722 735	525 004	376 132	383 169

Die Schätzung für Deutschland im letzten Jahre ist nach den Angaben der „Deutschen Zuckerindustrie“ etwas zu hoch. Diese gibt für Januar 1886 folgende Zusammenstellung:

		1886	1885	1884
Deutschland	am 1. Januar	446 317	347 495	269 179
Grossbritannien	„ 23. „	283 392	270 609	259 000
Frankreich	„ 1. „	280 811	256 522	240 690
Holland	„ 15. „	34 331	45 447	56 113
Belgien	„ 1. „	62 863	71 814	34 534
Unter Segel nach Europa	„ 23. „	118 803	98 019	83 327
Angekommene Ladungen		24 314	936	9 932

1) Von anderer Seite (Deutsche Zuckerind. 1885 S. 919) wird die Ausfuhrprämie für 1883/84 sogar auf 34 898 832 Mark berechnet.

2) Deutsche Zuckerind. 1885 S. 1654 u. 1662; 1886 S. 4 u. 312.

3) J. 1869, 401; Deutsche Zuckerind. 1886 S. 230.

In dieser Zusammenstellung fehlt Russland, welches ebenfalls sehr bedeutende Vorräthe hat. Jedenfalls ist von der gehofften Abnahme der Vorräthe zunächst keine Rede, obgleich Deutschland im laufenden Betriebsjahre nur etwa 7200000 Tonnen Rüben verarbeiten wird (gegen 10470000 Tonnen im Vorjahre) und Oesterreich etwa 2800000 Tonnen (gegen 4356000 Tonnen im Vorjahre), während allerdings Russland und Frankreich ihren Betrieb etwas vergrößerten. In Russland scheint die Lage der Zuckerfabriken aber bereits sehr unangenehm zu werden.

Die Ausfuhr Deutschlands betrug vom 1. August bis 15. Februar 1884/85 477634 Tonnen, 1885/86 aber nur 253996 Tonnen, somit 222738 Tonnen weniger. Hoffentlich wird dieser Ausfall theilweise durch weitere Steigerung des inländischen Verbrauches ausgeglichen. Bei der m ü s t e r g i l t i g e n Einrichtung und Leitung der deutschen Rübenzuckerfabriken werden dieselben auch ferner auf dem Weltmarkte tonangebend bleiben.

Durchschnittspreise von Zucker und Melasse während des Betriebsjahres 1884/85.

Nach den Ermittlungen der Handelscorporationen	Aug. 1884	Sept. 1884	Oct. 1884	Nov. 1884	Dec. 1884	Jan. 1885	Febr. 1885	März 1885	April 1885	Mai 1885	Juni 1885	Juli 1885	Durchschnittl. 1884/85	Durchschnittl. im g l . Zeitr. 1883/84
	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark
Rohzucker — 100 Kilogramm.														
Braunschweig; Korn-, Basis	47,20	42,34	40,58	39,84	37,92	39,50	42,18	43,74	44,58	50,26	53,32	52,10	44,46	54,02
96 Proc. Polarisation	46,00	41,85	40,45	39,70	37,95	39,55	42,30	43,75	44,80	51,20	53,40	51,35	44,36	53,76
Halle a/S.; 96 Proc. Polaris.	31,40	31,00	31,00	29,80	29,00	29,00	29,00	29,00	29,00	29,00	29,00	29,00	29,60	37,67
Hamburg; Manilla, gedeckt														
Köln; heller Korn- von	48,05	45,65	43,24	41,90	40,12	42,00	44,25	46,15	47,00	52,95	55,80	53,48	46,72	56,22
96 Proc. Polarisation														
Magdeburg; I. Produkt,	46,03	42,60	40,56	39,30	38,00	39,66	42,27	43,77	44,45	50,38	53,46	51,15	44,30	53,75
Korn-, 96 Proc. Polarisat.	45,20	39,00	41,50	38,50	38,00	41,25	44,00	44,40	48,00	54,00	52,60	51,60	44,84	52,33
Stettin; 96 Proc. Polarisat.														

Braunschweig, Halle, Köln, Magdeburg, Stettin ohne Sack, netto Tara, 3 Monat.; Hamburg mit Sack 12 Proc. Tara
(1 Proc. Gutgewicht) mit 1 Proc. Decort gegen baar.

*Nachweisung der im Betrieb gewesenen Zuckerraffinerien und des
in denselben verarbeiteten Rohzuckers.*

Verwaltungsbezirke	Zahl der Zucker- Raffine- rien ¹⁾	Menge des verarbeiteten Rohzuckers ¹⁾		
		Colonial- zucker	Rüben- zucker	Zusammen
		100 Kilogr.	100 Kilogrm.	100 Kilogrm.
Prov. Westpreussen . .	1	—	27 071	27 071
„ Brandenburg . .	4	—	98 964	98 694
„ Pommern . . .	1	—	186 058	186 058
„ Schlesien . . .	3	—	169 778	169 778
„ Sachsen . . .	13	150	202 770	202 920
„ Schleswig-Holstein	4	—	204 717	204 717
„ Hannover . . .	3	—	75 050	75 050
„ Westfalen . . .	2	—	14 400	14 400
„ Rheinland . . .	9	306	576 894	577 200
Zusammen Preussische Directivbezirke . .	40	456	1 555 432	1 555 888
Bayern	4	—	577 504	577 504
Sachsen	1	50	12 550	12 600
Württemberg	4	—	88 114	88 114
Baden	2	—	167 813	167 813
Braunschweig	7	—	303 036	303 036
Anhalt	3	—	135 825	135 825
Deutsches Zollgebiet	61	506	2 840 274	2 840 780
Dagegen 1883/84	57	125	3 226 911	3 227 036

1) Es sind hier nur diejenigen Zuckerraffinerien aufgeführt, welche Rohzucker verarbeitet haben, und deshalb 2 Raffinerien (1 in Schlesien und 1 in Thüringen) nicht mitgezählt, welche nicht Rohzucker, sondern neben Würfelzucker wesentlich Melasse verarbeiteten. Welche Raffinerien neben Rohzucker Melasse zur Herstellung ihrer Fabrikate verwendeten, kann nicht angegeben werden und ebenso wenig, um welche Melassemengen es sich dabei im Ganzen handelte.

Die Gährungsgewerbe.

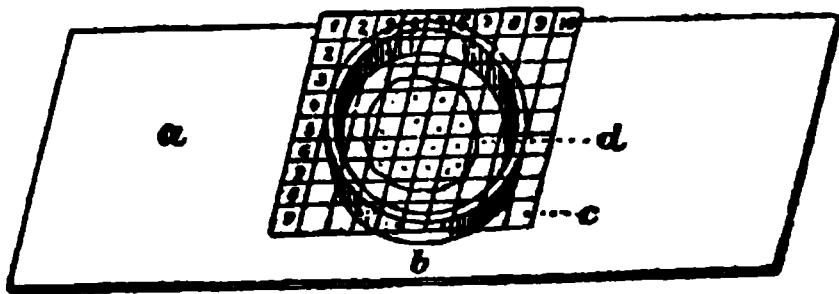
A. Gährung und Hefe.

Malz¹⁾ berichtet über günstige Ergebnisse, welche er mit der von Hansen in der Carlsberger Brauerei rein gezüchteten Hefe erzielt hat. Die Biere der von Hansen gezüchteten Hefe Nr. I klären sich sehr langsam und bedürfen einer langen Lagerzeit, leisten aber in Hinsicht auf die Haltbarkeit Ausserordentliches. Nr. II klärt sich sehr schnell, ist aber nur für Biere, welche keinen langen Transport zu erdulden haben, zu empfehlen (vgl. J. 1883. 840).

Delbrück²⁾ glaubt, dass in Carlsberg, wie in jeder anderen Brauerei, die Hefe verschieden ausfällt, dass also die einzelnen Sendungen unter einander verschieden gewesen sind und dass sich dadurch die verschiedenartigen Urtheile über diese Hefe erklären. Es ist aber ausserordentlich schwierig, aus einzelnen Zellen Hefe zu züchten, und würde Delbrück es für sehr viel wichtiger halten, wenn jeder Brauer jeden Augenblick selber im Stande wäre, seine Hefe von den Zellen, die er nicht haben will, wieder zu reinigen. Wenn man z. B. einen Zeug nur einen kurzen Augenblick auf 50° erwärmt, so ist es möglich, dass die uns unangenehmen Hefezellen abgetödtet werden und die anderen noch so viel Lebenskraft haben, dass, wenn wir denselben geeignete Nahrung und passende Temperatur geben, sich nur die guten Zellen entwickeln und die anderen weit überholen. Er bestätigt ferner, dass die mit Carlsberger Hefe bereiteten Biere einen guten Bruch aufweisen, ist aber mit dem Geschmacke derselben nicht zufrieden. In der Cracauer Brauerei bei Magdeburg ist man mit der Hefe zufrieden, in Dünkirchen nicht (vgl. J. 1884. 920).

Bei der grossen Bedeutung, welche die reine Hefe für die Bierbrauerei gewinnt, verdienen die Angaben von H. Will³⁾ über die Hefereinzüchtung an der Wissenschaftlichen Station für Brauerei in München allgemeinere Beachtung. — Um zunächst eine einzelne Zelle zu erhalten, verwendet Hansen entsprechend der Koch'schen Nährgelatine gehopfte Bierwürze mit 5 Proc. Gelatine. Um die zur Zucht bestimmte Zelle fortgesetzt mikroskopisch beobachten zu können, dient eine Glasplatte *a* (Fig. 230) mit aufge kittetem Glasringe *b*, welcher etwa 5 Millim. hoch ist bei 19 Millim. Durchmesser. Bei Anwendung dieses kleinen Apparates für die Reinkultur muss derselbe erst gehörig gereinigt werden; dann zieht

Fig. 230.



1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 276.

2) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 126, 154, 181 u. 281.

3) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 173.

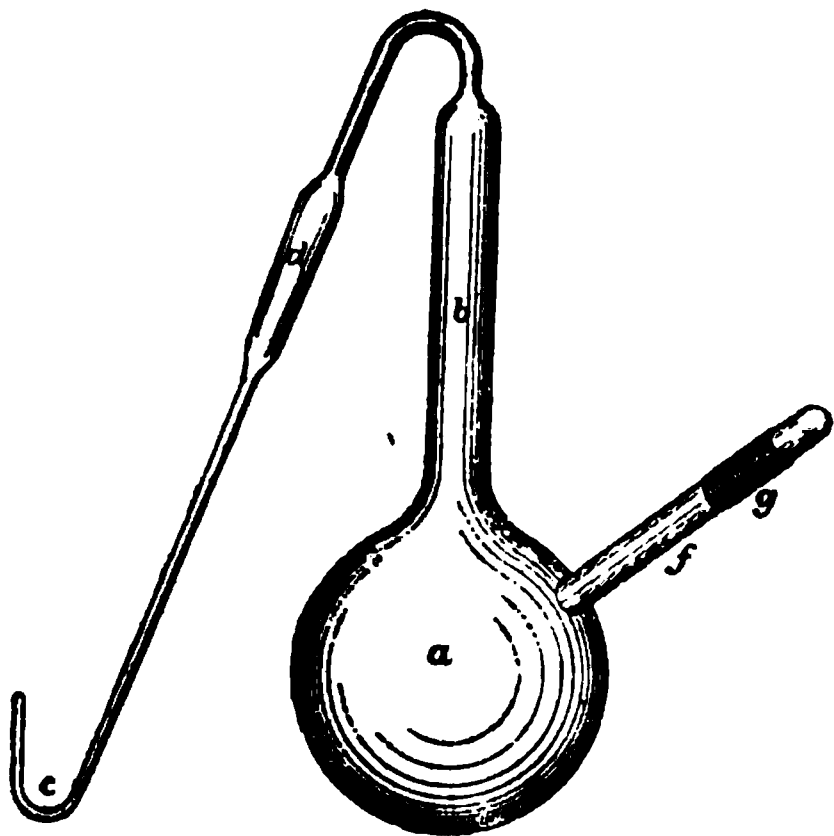
man denselben durch eine Gas- oder Spiritusflamme, um anhängende Staubtheilchen zu verbrennen und die Kultur vor dem Eindringen etwa vorhandener fremder Organismen, Bakterien u. dgl. zu schützen. Hierauf bringt man einen Tropfen gut ausgekochten destillirten Wassers in die Kammer, vertheilt denselben mittels eines flambirten Glasstabes und bestreicht den Rand des Ringes *b* mit etwas Vaseline. Inzwischen hat man die nach der angegebenen Vorschrift zubereitete gelatinirte Bierwürze, die Nährgelatine, nochmals in einem Wasserbade erhitzt und vertheilt dann mit einem Glasstabe einen kleinen Tropfen derselben in einer feinen Schicht, wie es bei *d* angedeutet ist, auf dem Deckglase *c*, welches, die Gelatine nach abwärts gerichtet, durch einen leichten Druck auf dem Glasring *b* fest aufgelegt wird. — Um in die Nährgelatine die zur Reinkultur bestimmten Hefezellen so zu bringen, dass sie möglichst weit von einander liegen, kann man in mehrere Kubikcentimeter der verflüssigten Nährgelatine, welche, ohne zu erstarren, so weit wieder abgekühlt sein muss, dass die Hefezellen nicht getödtet werden, mittels eines feinen flambirten Glasstäbchens eine geringe Menge Hefe durch Verrühren so vertheilen, dass die Entfernung der einzelnen Hefezellen von einander den gemachten Anforderungen genügt. Man kann also an Stelle der reinen Nährgelatine einen Tropfen dieses Gemisches in der oben angegebenen Weise auf dem Deckglase ausbreiten. Hat man bereits reine Nährgelatine auf das Deckgläschen gebracht, so können die Hefezellen nach folgendem Verfahren auf dieselbe aufgetragen werden: In einem Glaskölbchen von etwa 20 Kubikcentim. Inhalt wird destillirtes Wasser durch Kochen pilzfrei gemacht und in demselben eine kleine, mit einem Glasstabe aufgenommene Menge Hefe durch Schütteln vertheilt. Man taucht in das Gemisch einen ausgeglühten Platinstahl, streicht mit demselben in geraden Linien flach über die inzwischen erstarrte Nährgelatine des von der feuchten Kammer abgenommenen Deckgläschens und legt dasselbe rasch wieder auf. Man kann nun die feuchte Kammer unter das Mikroskop bringen und bei 250facher Vergrößerung die geeignete Hefezelle aussuchen. — Um die Zellen leichter wiederfinden zu können, sind nach Will auf der Oberseite des Deckgläschens *c* sich rechtwinkelig schneidende Linien eingätzt. Auf der Unterseite wird die Gelatine in gewöhnlicher Weise aufgebracht und beim Auftragen der Hefe der Platindraht zwischen je zwei Linien hindurchgeführt.

Bei einer gleichmässigen Wärme von 25° sind nach 48 Stunden die Hefecolonien so gross geworden, dass sie mit blossem Auge sichtbar sind, indem sie sich als grauweisse Pünktchen von der fast farblosen Nährgelatine abheben. Die Colonien, welche also sicher nur von je einer Zelle abstammen, bilden nun die Grundlage der weiteren Vermehrung, welche in Bierwürze unter Verwendung der von Hansen verbesserten Pasteur'schen Kolben erfolgt. Die mit dem geraden Halse *b* des Glaskolbens *a* (Fig. 231) verbundene dünne, bei *d* etwas erweiterte Röhre *c* ist an der Mündung nur etwa 1 Millim. weit. Die eintretende Luft wird durch einen kleinen, in die Mündung der Röhre *c* eingesteckten

Asbestpfropfen filtrirt. Wenn nur dafür Sorge getragen wird, dass die Röhre *c* stets trocken bleibt, so dass an den Wandungen derselben Organismen nicht zur Entwicklung kommen, welche bei ihrer Verbreitung durch die Röhre unfehlbar den Kolbeninhalt verunreinigen würden, so ist man sicher, die reine Hefe im Kolben auch rein zu erhalten. Auf der

entgegengesetzten Seite ist unter einem Winkel von etwa 50° zum Kolbenhalse die gerade Röhre *f* angeschmolzen, über deren Mündung ein Stückchen Kautschukschlauch *g* gezogen ist. Das offene Ende des letzteren wird durch einen Glasstab verschlossen. — Beim Gebrauche wird der Kolben zunächst etwas über die Hälfte mit gewöhnlicher Bierwürze, welche mit Rücksicht auf die Verdampfung von Wasser bei dem späteren Erhitzen derselben entsprechend verdünnt ist, gefüllt. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen wird die Kautschukklappe *g* auf *f* aufgesetzt und die

Fig. 231.



Würze nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde im Sieden erhalten, so dass die Wasserdämpfe durch die Röhre *c* entweichen. Nach dem Erkalten wird diese Röhre über der Flamme getrocknet und in die Mündung ein Asbestpfropfen eingesetzt. — Zur Vermehrung der in den Hefecolonien der feuchten Kammer gegebenen Saathefe werden erstere mit einem ausgeglühten, etwa 5 Millim. langen Stückchen Platindraht mittels einer Federzange aufgenommen und je eine derselben in ein Pasteur'sches Kölbchen von etw 125 Kubikcentim. Fassung in der Weise eingeführt, dass man die Kautschukklappe *g* von *f* rasch entfernt und den Platindraht mit der Hefecolonie in das Kölbchen fallen lässt. Nachdem die Röhre *f* wieder verschlossen und die Kappe *g* wiederholt flambirt wurde, bringt man das Kölbchen in den Thermostaten bei 25° . Nach ungefähr 2 Tagen nimmt man in der Umgebung des Platindrahtes am Boden des Kölbchens einen grauweissen Anflug wahr: es sind dies die Nachkommen der ausgesäeten Hefecolonie. Die Vermehrung schreitet rasch vor und bald ist unter lebhaften Gährungserscheinungen der Boden des Kölbchens mit Hefe völlig bedeckt; die kleine nur etwa Stecknadelkopf grosse Hefecolonie hat sich bis zu 2 und 3 Grm. Hefe vermehrt. Hat sich der Hefezüchter durch eine eingehende Prüfung nochmals von der Reinheit seiner Hefe überzeugt, so vertheilt er das Ergebniss des kleinen Kölbchens auf immer grössere Würzemen gen, so zwar, dass er die Hefe zunächst in mehrere Pasteur'sche Kolben von 0.5 Liter Fassung und nach 8 bis 9tägiger Gährung auf eine noch grössere Zahl solcher Kolben von 1 Liter Inhalt vertheilt. Nach etwa

4 Wochen kann der Hefezüchter durch diese systematische Vertheilung die eine Hefezelle einer Reinkultur bis zu etwa 0,5 Liter dickbreiiger Hefe vermehrt haben. — Die Vermehrung der Hefe in den Kolben vollzieht sich bei Zimmertemperatur an einem staubfreien Orte. Die weitere Kultur jedoch muss, um die Hefe den in der Brauerei gegebenen Verhältnissen allmählich anzupassen, an einem Orte mit niederen Temperaturen vorgenommen werden und wird deshalb die in den Liter-Kolben nach 8 bis 9tägiger Gährung erzeugte Hefe vereinigt und im Keller mit einer entsprechenden Menge Würze angestellt. Die kleinen Bottiche müssen auf das sorgfältigste rein gehalten werden, sowie auch eine Verunreinigung der Würze durch auffallenden Staub u. dgl. zu vermeiden ist. Ein Deckel, welcher der Luft zwar freien Eintritt gestattet, aber so weit über den Bottichrand übergreift, dass Fremdkörper nur schwer zur gährenden Würze gelangen können, ist vollkommen für diesen Zweck ausreichend. Die Würze selbst muss noch heiss dem Kessel entnommen und an' einem staubfreien Orte abgekühlt werden. Der Gährkeller soll so eingerichtet sein, dass Wände und Boden gewaschen werden können und nur filtrirte Luft Zutritt. Nach wiederholter Gährung in den kleinen Bottichen hat sich die Hefe so stark vermehrt, dass dieselbe bei geeigneter Führung im normalen Betriebe zur Anwendung kommen kann.

Nach J. C. Jacobsen¹⁾ ist bei Verwendung der reinen Hefe zu berücksichtigen, dass die reine Bierhefe, *Saccharomyces cerevisiae*, eine Pflanze ist, welche wie alle Kulturpflanzen in verschiedenen Abarten auftreten kann, und dass jede dieser Rassen eigenthümliche Eigenschaften besitzt, die sich fortdauernd erhalten. Folglich ist die reine Kulturhefe aus einer Brauerei nicht unbedingt für jede andere Brauerei angemessen, da diese vielleicht Würze von abweichender Beschaffenheit bereitet oder einen anderen Vergährungsgrad wünscht, oder andere Forderungen zur Dauer der Haltbarkeit gegen Trübung des gezapften Bieres stellt. Hat der Brauer eine Hefe, die für sein Bier passt, aber durch wilde Hefezellen verunreinigt ist, welche Geschmack und Haltbarkeit des Bieres beeinträchtigen, so empfiehlt es sich, dieselbe zu reinigen. Für die meisten Brauereien Süddeutschlands wird aber reine Münchener Hefe geeignet sein, welche die dortige wissenschaftliche Station ihren Mitgliedern liefert. Hat der Brauer die für sein Bier passende reine Hefe, so muss er durch Sauberkeit der Gährkeller und der Geräthe für die fortdauernde Reinlichkeit der Hefe sorgen. Da die Luft nur in den letzten Sommermonaten grössere Mengen wilder *Saccharomyces*-zellen enthält, so wird sich die Hefe meist längere Zeit rein erhalten. Dies hat sich auch in der Carlsberger Brauerei gezeigt, wo die Hefe in 36 Jahren nie gewechselt wurde und sich in dieser langen Zeit so rein erhielt, dass sie immer vorzügliches Bier lieferte. In dieser Zeit wurde aber nicht in den 3 Monaten Juli bis September gesotten.

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 117.

Als aber in den letzten Jahren das Sieden durch alle 12 Monate fortgesetzt wurde, artete die Hefe durch Einmischung von wilden Heferassen so bedeutend aus, dass das Bier seine guten Eigenschaften einbüsste. Diese praktische Erfahrung gibt auch die Erklärung der sonst räthselhaften Erscheinung, dass man in Deutschland bis vor einigen Jahren äusserst selten die Hefe wechselte, weil ein Ausarten der Hefe nur ganz ausnahmsweise eintrat, dass aber dieses Missgeschick in den letzten Jahren, nachdem man fast überall das ganze Jahr hindurch gesotten hat, allgemein wurde. Es gelingt nie, die wilde Hefe durch bestimmte Temperaturen oder Salicylsäure u. dgl. zu beseitigen. — Um Schwankungen in der Gährung zu vermeiden, muss man sich bemühen, alle Arbeiten so regelmässig wie möglich zu leiten und auch plötzliche und bedeutende Aenderungen im Gebrauche von Malz aus verschiedenen Gerstensorten zu vermeiden. Wenn Jacobsen fremdes Malz gebrauchen muss, kann er, selbst aus dem besten mährischen Malze, allein für sich oder in bedeutendem Zusatze benutzt, kein Carlsberger Bier brauen, weil der Gang der Gährung sich ändert. Nur durch ein möglichst gleichartiges Verfahren wird man dauernd die ungeänderte Wirksamkeit seiner Hefe erhalten können, welche dem Biere den bestimmten typischen Charakter gibt, auf welchen die Abnehmer ein grosses Gewicht legen. Der Widerwillen der Biertrinker gegen jede merkbare Aenderung des Geschmacks des Bieres ist so gross, dass sie auch durch eine plötzliche Verbesserung desselben unzufrieden werden und ist deshalb denen, welche gereinigte Hefe in ihre Brauereien einführen, der Rath zu geben, dass sie einen plötzlichen Uebergang vom unreinen zum reinen Biere vermeiden. In Alt-Carlsberg geschah dieser Uebergang stufenweise und ganz langsam im Laufe von 2 bis 3 Monaten und wurde erst von den Trinkenden bemerkt, als die Aenderung so weit fortgeschritten war, dass man sich an den feinen Geschmack des Bieres nach und nach gewöhnt hatte.

Nach den eingehenden Untersuchungen von L. Aubry¹⁾ bewährt sich die reine Hefe in der Liesinger Brauerei, in der Spatenbrauerei in München u. a. Der Geschmack der damit hergestellten Biere ist sehr rein und angenehm. Es wird ferner hervorgehoben, dass es gefährlich erscheint, das Gedeihen und Nichtgedeihen der Hefe, die Zu- und Abnahme ihrer Gährtüchtigkeit ausschliesslich auf rein chemische und Ernährungsvorgänge zurückführen zu wollen. Die im Laboratorium der Wissenschaftlichen Station für Brauerei in München ausgeführten Hefenanalysen, welche sich besonders auf die Veränderungen des Stickstoffgehaltes der Hefen richteten, haben ergeben, dass es als nicht unbedingt zulässig erscheint, die Anreicherung und Abnahme an Stickstoff mit der Gährtüchtigkeit in unmittelbaren Zusammenhang zu bringen. Die Schwankungen im Stickstoffgehalte normaler Hefen in den verschiedenen auf einander folgenden Generationen sind zu gross (sie können über 1 Proc. betragen), ohne dass man wesentliche Veränderungen im Gährungs-

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 133 u. 237.

verlaufe und Vergährungsgrade bemerkt. Ferner findet bei wiederholtem Anstellen ein und derselben Hefe in derselben Brauerei nicht immer eine Anreicherung an Stickstoff statt; eine solche ist sogar verhältnissmässig selten. So lange man bei Hefenernährungsversuchen Hefen anstellt, welche aus mehreren Heferassen zusammengesetzt sind, deren jede einzelne mit ganz verschiedenen Eigenschaften ausgestattet ist, welche vielleicht auch verschiedene Ansprüche an die Nährlösung machen, kann von einer sicheren Folgerung aus den Versuchsergebnissen nicht die Rede sein.

Nach Versuchen von A. Jørgensen ¹⁾ hat sich auch reine Oberhefe bewährt.

M. Hayduck ²⁾ untersuchte den Einfluss des Wässerns auf die Gährkraft der Hefe. Ein gründliches Waschen der Hefe ist bekanntlich unumgänglich nöthig, wenn die Hefe haltbar und aufbewahrungsfähig sein soll. Das Abwässern muss unbedingt so lange fortgesetzt werden, bis alle Spuren der Nährflüssigkeit, in welcher sich die Hefe entwickelt hat, vollständig entfernt sind, da anderenfalls entweder die Hefengährung ihren Fortgang nimmt oder Spaltpilzgährungen eintreten, durch welche die Hefe verunreinigt und einem schnellen Verderben entgegengeführt wird. Andererseits ist die Meinung verbreitet, dass man mit dem Abwässern der Hefe möglichst Maass halten muss, da durch ein unnöthig lange fortgesetztes Wässern die wirksamen Bestandtheile der Hefe, welche die Gährkraft derselben bedingen, ausgelaugt werden und die Qualität auf diese Weise verschlechtert wird. — Bei den folgenden Versuchen wurde eine Gährkraftbestimmung der Hefen nach folgendem Verfahren vorgenommen. 5 Grm. Hefe wurden mit 400 Kubikcentim. einer 10procentigen Zuckerlösung in einer Flasche mit Schwefelsäureverschluss 24 Stunden in einem Wasserbade bei 30° zur Gährung angestellt und die in dieser Zeit entwickelte Kohlensäure durch Wägen der Flasche beim Beginn und am Ende des Versuchs bestimmt. Die Kohlensäuremenge in Grammen ist in den nachfolgenden Versuchen das Maass für die Gährkraft, und um die Resultate vergleichbar zu machen, wurden die für die Gährkraft gefundenen Zahlen auf Hefen von 75 Proc. Wassergehalt umgerechnet (vgl. S. 789). — Presshefe hatte nach der 1., 2. und 3. Abwässerung folgende Zusammensetzung:

	Stickstoff- gehalt der Hefetrocken- substanz Proc.	Aschengehalt der Hefen- trocken- substanz Proc.	Gährkraft der Hefe
1mal gewässerte Hefe . . .	7,667	7,755	7,8
2mal " " . . .	7,683	7,843	7,8
3mal " " . . .	7,815	8,112	7,6

1) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1885 S. 490 u. 717.

2) Wochenschrift f. Bierbrauerei 1885 S. 490; Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1885 S. 219 u. 723.

Diese Versuche zeigen, dass bei dem allmählichen Auswaschen der Hefe in der Fabrik weder eine Abnahme der wirksamen Bestandtheile noch eine Verminderung der Gährkraft eintrat, dass vielmehr sowohl der Stickstoff- als der Aschengehalt der Hefe in geringem Maasse erhöht wurde, und dass die Gährkraft der Hefe so gut wie unverändert blieb. — Wie folgende Versuche zeigen, wird auch durch lange fortgesetztes Auswaschen die Hefe nicht ungünstig beeinflusst:

	Gehalt der Hefe- trockensubstanz an Stickstoff	Gehalt der Hefe- trockensubstanz an Asche	Gährkraft der Hefe	Im Waschwasser gelöster Stickstoff	Im Waschwasser gelöste Hefenasche	Von der Hefe- trockensubstanz wurden beim Ab- wässern aufgelöst	
	Proc.	Proc.		Grm.	Grm.	Stick- stoff Proc.	Asche Proc.
I. 800 Grm. der einmal ge- wässerten Hefe mit 6 Liter dest. Wasser 19 Stunden gewässert	8,127	8,104	8,5	0,1463	1,8714	0,078	0,909
II. 430 Grm. der dreimal gewässerten Hefe mit 5 Liter Wasser 22 Stunden gewässert	8,147	8,165	8,4	0,0763	0,9885	0,077	0,988
III. Wie II. mit Zusatz von 0,03 Proc. Schwefelsäure	8,061	7,756	7,5	0,2312	1,6205	0,235	1,651

Aus der Thatsache, dass die Hefe beim Wässern Stickstoff- und Aschenbestandtheile verlor und dennoch an beiden reicher wurde, folgt, dass stickstofffreie organische Substanzen in grösserer Menge vom Wasser aus der Hefe ausgezogen wurden. Ein Blick auf die mitgetheilten Zahlen zeigt, dass der Substanzverlust der Hefe immerhin nur ein geringer ist im Vergleich zu den Vortheilen, welche ein möglichst gründliches Abwässern der Hefe bietet. Je häufiger die Hefe in Wasser aufgeschlämmt wird, desto vollständiger werden die leichten und unentwickelten Hefezellen und die Bakterien entfernt, und die zurückbleibende Hefe wird um so haltbarer. Durch den Säurezusatz wird dunkler Hefe eine hellere Färbung ertheilt, und diese Maassregel würde ganz unbedenklich sein, wenn nicht die Zahlen des mitgetheilten Versuchs den Beweis lieferten, dass schwefelsäurehaltiges Wasser die Hefe unverhältnissmässig stärker auslaugt als reines Wasser. An stickstoffhaltigen Bestandtheilen verlor die Hefe in schwefelsäurehaltigem Wasser mehr als dreimal so viel als in reinem, an Aschenbestandtheilen fast zweimal so viel. Dem entsprechend besass auch die mit Schwefelsäurezusatz gewässerte Hefe eine bedeutend geringere Gährkraft als die mit reinem Wasser gewaschene

Hefe. — Bierhefe verhielt sich ebenso. Destillirtes Wasser entzieht der Hefe wenig mehr als Brunnenwasser.

F. Herwert¹⁾ bestätigt diese Angaben aus der Praxis.

Gilt es verschiedene Hefesorten in Bezug auf ihre Wirksamkeit zu vergleichen, so genügen nach W. Gintl²⁾ mit gleichen Mengen der Hefenproben unter gleichen Verhältnissen vorgenommene Gährversuche mit Bestimmung der entwickelten Kohlensäure oder des gebildeten Alkoholes. Handelt es sich aber um eine absolute Werthbestimmung einer Hefe, so erscheint es richtiger, die Bestimmung in der Weise zu führen, dass nach Vornahme der qualitativen und der mikroskopischen Untersuchung, durch welche die Abwesenheit fremdartiger Beimengungen (ausser Stärkemehl) und eine normale Beschaffenheit der Hefezellen festgestellt wurde, in eine Bestimmung des Verhältnisses eingegangen wird, in welchem der Gehalt an Stärkemehl zu dem Gehalte an eigentlicher Hefesubstanz steht. Eingehende Prüfung ergibt aber, dass die Bestimmung des Gehaltes an reiner Hefesubstanz für die Beurtheilung einer Presshefe überhaupt unbrauchbar ist. — Während man nämlich meinen möchte, dass die reinste Presshefe auch den höchsten Gehalt an reiner Hefesubstanz zeigen und mit dem wachsenden Gehalte an Stärkemehl der Gehalt an reiner Hefesubstanz proportional abnehmen muss, ist dies keineswegs der Fall; vielmehr wächst mit zunehmendem Stärkegehalte, bis zu einer leicht bestimmbaren Grenze, auch der Gehalt an reiner Hefesubstanz, so dass einer verhältnissmässig sehr stark mit Stärkemehl versetzten Presshefe ein grösserer Procentgehalt an reiner Hefesubstanz entspricht als einer völlig reinen Hefe. So ergaben z. B. drei Proben folgende Gehalte:

	I	II	III
Stärke	1.89	13.47	17.41 Proc.
Asche	2.296	1.506	1.288
Reine Hefe . .	22.02	23.45	25.61
Wasser	73.80	61.52	55.70

Dass die letzte Probe neben der meisten Stärke auch die meiste Hefe enthält, erklärt sich daraus, dass das Bindungsvermögen für Wasser bei Hefezellen grösser ist als bei Stärke, so dass letztere das Bindevermögen für Wasser herabsetzt. Auch die Gährkraft wird durch die Stärke vermindert. So betrug die Kohlensäure-Entwicklung in den ersten 24 Stunden für Probe I 13,97 Grm., für II 11,27 Grm. und für III nur 10,78 Grm. Dies erklärt sich daraus, dass nicht die Menge der reinen Hefesubstanz, sondern der Grad der Entwicklung der Hefezellen entscheidend für das Maass der gährungserregenden Wirkung ist. Nun hat man es in einer mit Stärkemehl versetzten Hefe zweifellos mit einer solchen zu thun, bei welcher eine wenigstens theilweise Wasserentziehung der Hefezellen erfolgt ist und schon die mikroskopische Untersuchung solcher Hefe lässt

1) Böhmisches Bierbr. 1886 Nr. 3.

2) Berichte der österr. chem. Gesellschaft 1885 S. 2.

erkennen, dass stets eine ziemliche Zahl verschrumpfter und verfallener Hefezellen sich neben den vollen und prallen, das Bild einer völlig gesunden Beschaffenheit darbietenden Zellen vorfindet. — Wenn nun auch nicht angenommen werden kann, dass derartige verschrumpfte Zellen bereits völlig abgestorben sind, so ist es doch zweifellos, dass ihre Lebensthätigkeit keine normale und somit die von dieser zu gewärtigende Wirkung nicht jener gleich sein wird, welche von völlig gesunden Hefezellen in Hinsicht der Gährungserregung geliefert werden kann. Wenigstens wird dies im Anfange des Gährungsprocesses zweifellos der Fall sein. Dagegen lässt sich denken, dass bei dem längeren Verweilen in einer gährungsfähigen Lösung sich die ursprünglich vorhandenen, nicht normalen Zellen allmählich wieder erholen und dann gleichfalls an der Gährungserregung mitwirken, was so viel bedeuten würde, als dass eine an Stärkemehl reichere Hefe anfangs schwächer wirkt als reine Hefe, in längerer Berührung mit der Gährungsflüssigkeit aber kräftiger wirken kann. Versuche mit obigen Hefeproben bestätigten denn auch ein Anwachsen der Gährkraft der anfangs schwächer wirkenden Hefen im Verlaufe des Gährungsprocesses. — Wenn gewisse Hefematerialien sich nicht unmittelbar auf Presshefe verarbeiten lassen, ohne einen Stärkezusatz zu erhalten, so kann gegen die Anwendung des Stärkezusatzes, welcher hier gewissermaassen nur zur Verbesserung der Beschaffenheit dient, nichts eingewendet werden. Wo jedoch ein Stärkezusatz in der Absicht einer Erhöhung der Ausbeute gemacht werden will, erscheint dies gänzlich verfehlt; denn ein solches Verfahren bedeutet nichts anderes als den Ersatz eines Antheiles von Wasser durch die jedenfalls viel kostspieligere Stärke, während zugleich der Werth des Produktes herabgesetzt wird.

Zur Untersuchung verschiedener Presshefeproben auf Trieb- und Gährkraft wurden von Saare¹⁾ die Bestimmungen mit destillirtem Wasser und mit Berliner Leitungswasser vorgenommen:

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7
Triebkraft nach Hayduck.							
	10 Grm. Probe entwickelten Kubikcentim. Kohlensäure						
In destillirtem Wasser	280	195,5	297,0	243	226	80	82
Im Leitungswasser	288	208	333,0	320	266	74	87
Gährkraft.							
In destillirtem Wasser							
	5 Grm. Probe ergab Grm. Kohlensäureverlust						
Nach 24 Stunden	6,0	6,1	6,0	6,0	5,4	5,7	4,0
„ 72 „	12,3	12,4	12,1	11,7	8,1	12,7	10,9
Im Leitungswasser							
Nach 24 Stunden	11,0	10,1	10,0	10,1	9,1	8,7	7,9
„ 72 „	18,4	18,2	18,0	19,0	16,9	18,0	17,3

Diese Versuche bestätigen zunächst die bereits von Hayduck (vgl. J. 1883. 839) mitgetheilte Beobachtung, dass schon geringe Mengen von Salzen, wie sie sich im Leitungswasser finden, die Gährwirkung auf-

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 367.

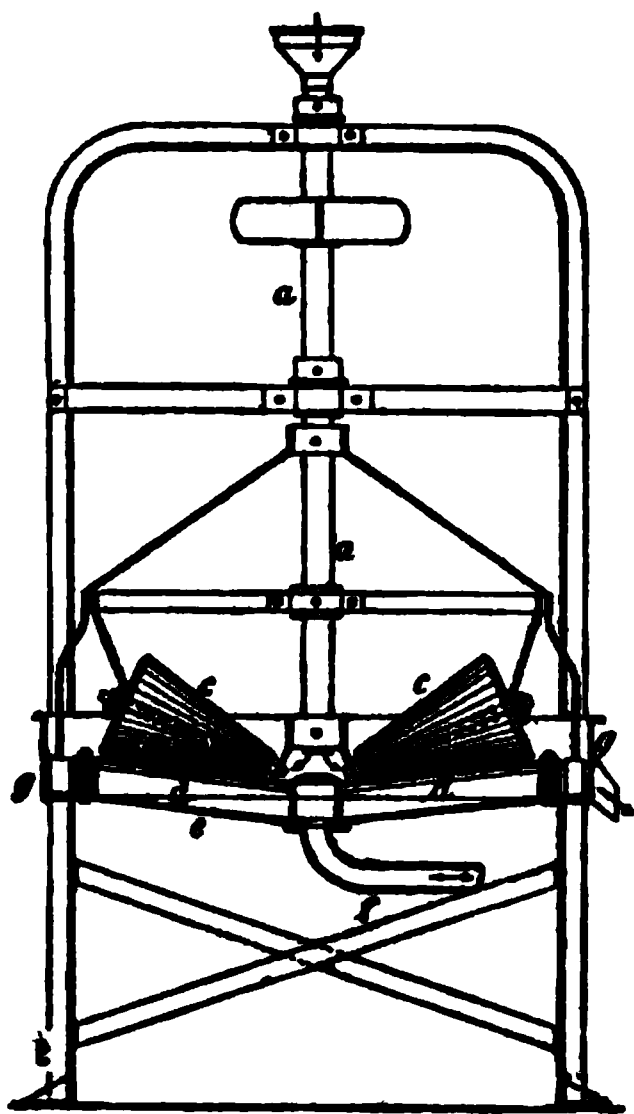
fällig erhöhen. Dagegen scheint die Triebkraft nur in geringem Maasse beeinflusst zu werden. Die Hefen 6 und 7 waren 7 Tage unterwegs und rochen bereits faulig. Die Triebkraft ist so gut wie erloschen, während die Gährkraft eine noch ganz gute ist. Aehnlich verhält sich die Hefe 2 gegenüber 1 und 3 aus derselben Fabrik; erstere war 4, letztere dagegen nur 3 Tage unterwegs. Es scheint hiernach, als ob bei längerem Transporte zunächst wesentlich die Triebkraft geschwächt wird. Die Untersuchung der Hefe geschieht am besten in destillirtem Wasser mit 10 Proc. Zucker und ist eine Hefe noch als gut zu bezeichnen, welche 6 bis 7 Grm. Gährkraft und 200 bis 250 Kubikcentim. Triebkraft zeigt (vgl. J. 1884. 931).

F. C. Wackenhuth¹⁾ findet, dass selbst eine solche Hefe, welche 12,5 Proc. abgestorbene Zellen enthält, eine normale Gährung geben kann.

Um Samenhefe für lange Zeit aufzubewahren mischt sie A. Stephan²⁾ mit Holzkohlenpulver und trocknet bei 30°.

Einen zur Trennung der Hefe von den Trebern bei der Gewinnung von Presshefe bestimmten Siebapparat hatte T. Preusger in

Fig. 232.



Görlitz auf der Gewerbe- und Industrieausstellung in Görlitz 1885 vorgeführt. Die von den Gährbottichen kommende Masse fällt durch die Hohlwelle *a* (Fig. 232) auf das Sieb *b*, auf welchem die 3 Walzen *c* laufen. Das Sieb *b* ruht auf einem durchlöcherten Kupferblechboden, welcher von dem eisernen Gitterwerke *d* getragen wird. Die Hefe dringt, von den Walzen *c* aus den Trebern ausgepresst, durch das Sieb, fällt auf den schrägen Blechboden *e* und fließt durch das Rohr *f* ab, während die Treber unter wiederholter Pressung in spiralförmigen Windungen nach dem Rande des Siebes geschafft, in eine Rinne *g* fallen, aus welcher sie, durch mit den Walzen *c* umlaufende Schaufeln gefördert, seitlich abrutschen. Solche Apparate sind bereits mit Erfolg im Gebrauche mit einer Leistung von 25 bis 30 Liter

Hefe in der Minute, wenn die Welle *a* 15 Umdrehungen macht³⁾.

L. Opländer in Dortmund (*D. R. P. Nr. 30 662) empfiehlt zum Reinigen der Hefe einen sich selbstthätig senkenden Heber.

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 679.

2) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1885 S. 1004.

3) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 259 S. *318.

L. Errera¹⁾ bespricht das Vorkommen des Glykogens in der Bierhefe. So oft man in der Zelle eine halbflüssige, weissliche, lichtbrechende, opalescirende Masse beobachtet, die im Wasser des Objectivträgers leicht löslich ist, wenn man das Präparat zerdrückt, und mit Jod eine rothbraune Farbe annimmt, welche bei 50 bis 60° verschwindet und beim Erkalten wieder erscheint, ist auf das Vorhandensein von Glykogen zu schliessen.

Die Asche von Bierhefe enthält immer bedeutende Mengen von Phosphorverbindungen; nun ist durch die Erfahrung bewiesen, dass die Bierhefe in einer Flüssigkeit, welche wenig Phosphorverbindungen enthält, sich nur spärlich entwickelt. Von vielen Seiten wird angenommen, dass Phosphorverbindungen auch die Gährung selbst befördern, so dass sogar in vielen Brauereien bei der Gährung Phosphorverbindungen zugesetzt werden. Da die Ansicht, dass Phosphorverbindungen die Gährung fördern, bis jetzt nicht durch nähere wissenschaftliche Untersuchung bestätigt ist, haben A. G. Salamon und W. de Vere Mathew²⁾ Versuche darüber angestellt. Hiernach findet sich keine Beziehung zwischen Phosphor- und Stickstoffgehalt von Malz und aus Malz dargestellter Bierwürze. Ferner wechselt der Phosphorgehalt in verschiedenen Sorten Malz und daher auch in Bierwürze sehr; es spricht kein Grund dafür, dass ein grosser Phosphorgehalt in der Bierwürze auf die Beschaffenheit der letzteren oder auf die Gährung günstigen Einfluss ausübt. Die Versuche zeigen aber deutlich, dass ein zu hoher Gehalt schädlich wirkt. Das Vorhandensein von viel freier Phosphorsäure hat keinen fördernden Einfluss auf das Wachsthum der Hefe. Ein solcher würde sich bei mikroskopischer Untersuchung der Grösse der Zellen oder durch eine Abnahme des Stickstoffgehaltes der Bierwürze zeigen. Es tritt im Gegentheile geringeres Wachsthum ein und es wird nicht mehr Phosphor von der Hefe aufgenommen, als wenn kein künstlicher Zusatz von Phosphorsäure gemacht wird. Dasselbe ergibt sich bei Zusatz von Kaliumphosphat, Calciumphosphat oder in Schwefligsäure gelöstem Magnesiumphosphat anstatt freier Phosphorsäure. Zugabe von Ammonium oder Ammonium-Magnesiumphosphat scheint eine geringe Zunahme der während der Gährung assimilirten Phosphorsäure zu verursachen. Die Versuche ergaben aber keinen fördernden Einfluss für das Wachsthum der Hefe. Ammonium und Ammonium-Magnesiumphosphat sind die einzigen Verbindungen, welche einen, wenn auch nur sehr geringen, fördernden Einfluss ergeben. Die Menge Phosphor, welche während der Gährung assimilirt wird, ist sehr gering und beträgt bedeutend weniger als die des Stickstoffes. Der Phosphorgehalt von Bierwürze, welche allein aus Malz hergestellt ist, sowie auch in Würze, welcher Brauzucker zugesetzt wurde, ist immer grösser als die von der Hefe während der Gährung aufgenommene Menge Phosphor.

1) Compt. rend. 101 S. 253.

2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 376.

E. Buchner¹⁾ untersuchte den Einfluss des Sauerstoffes auf Gährungen. Darnach wird die Vermehrung der Pilze durch freien Sauerstoff begünstigt, die Gährthätigkeit vermindert (vgl. J. 1880. 621).

E. Bourquelot²⁾ hat Gährungsversuche mit Invertzucker ausgeführt und kommt zu dem Schlussresultat, dass es eine sogen. auswählende Gährung nicht gibt.

Maumené³⁾ bestreitet ebenfalls das Vorhandensein einer auswählenden Gährung, wenngleich er in der Begründung anderer Ansicht ist als Bourquelot.

S. F. T. Mendes⁴⁾ hat in einem italienischen Biere eine Hefe beobachtet, welche Rohrzucker nicht invertirt. Er macht den Vorschlag mit derselben Rohrzuckermelasse zu versetzen, um den Invertzucker derselben zu vergähren.

Nach E. Ch. Hansen⁵⁾ gehört zu Alkoholgährungspilzen auch die Art, die bisher gewöhnlich „*Saccharomyces apiculatus*“ genannt wurde. Sie zeichnet sich durch ihre charakteristische Citronenform und ihre physiologischen Eigenthümlichkeiten aus. Obwohl ein Alkoholgährungspilz, fehlt ihm das Invertin, und er vermag nicht Saccharose zu vergähren. Es zeigte sich, dass die reifen, süssen und saftigen Früchte (Stachelbeeren, Kirschen, Zwetschgen u. dgl.) ihren eigentlichen Wohnort und normalen Nahrungsherd während des Sommers bilden. Sie vermehrt sich dort und wird alsdann vom Winde und von Insekten zerstreut. Man findet sie nur ausnahmsweise anderswo über der Erde. Sie gelangt durch den Regen und die herabgefallenen Früchte in die Erde, wo sie den Winter zubringt, um im folgenden Sommer denselben Kreislauf wieder zu beginnen. — Sowohl junge wie alte Zellen wurden in Wasser ausgesät und dann in einer sehr dünnen Schicht auf Objektträger oder auf dünn ausgezogene baumwollene Büschel gebracht. Diese Objekte wurden theils unbedeckt, theils vor Staub geschützt im Arbeitszimmer aufbewahrt und der Einwirkung der Luft ausgesetzt, aber so, dass sie gegen die Strahlen der Sonne geschützt waren. Nachdem sie so wenige Stunden gelegen hatten, waren die Zellen eingetrocknet, und nach Verlauf von weniger als 24 Stunden waren sie alle abgestorben. In der Natur aber sind die Zellen, wenn sie sich über der Erde befinden und nicht Zutritt zu Nährlösungen haben, einem viel stärkeren Austrocknen in der Regel ausgesetzt. In den meisten Fällen kann man daher annehmen, dass sie unter diesen Umständen schnell absterben werden; daher kommt es, dass man sie so selten oder gar nicht, z. B. auf unreifen Früchten trifft. Die Zellen dagegen, die auf süsse, saftige Früchte gelangen, finden hier Nahrungsbedingungen; sie vermehren sich durch

1) Zeitschrift f. physiol. Chemie 9 S. 380.

2) Compt. rend. 100 S. 1404 u. 1466; 101 S. 958.

3) Compt. rend. 100 S. 1505; 101 S. 695.

4) Bullet. de l'Assoc. de chim. 1884; Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885. S. 39.

5) Botan. Centralbl. 21 S. 181.

Knospenbildung; viele Generationen entwickeln sich und das Leben setzt sich längere Zeit fort; sie sind daher die Fruchtzeit hindurch leicht anzutreffen.

Büsgen¹⁾ untersuchte den *Aspergillus oryzae*, den Gährungspilz des Sake (vgl. J. 1880. 628).

Das Gummiferment untersuchte J. Wiesner²⁾. — Nach J. Gaunersdorfer³⁾ findet sich in der Gerstenschale das Gummiferment vor, welches durch Orcin und Salzsäure beim Erhitzen einen blauen Niederschlag gibt. Bei Malz wird dieser Niederschlag durch das diastatische Ferment, welches mit den erwähnten Reagentien gelben Niederschlag erzeugt, in der Farbe verändert und treten grünblau-gelbliche Farbentöne auf. Dieses Ferment ist in verschiedenen Gersten- und Malzsorten in verschiedener Menge vorhanden und tritt auch die Färbung nicht in allen zu gleicher Zeit ein. Durch jene Behandlungen, welche beim Brauprocesse zur Anwendung kommen, kann dieses Ferment entweder gar nicht oder nur in Spuren gelöst werden. Es klärte den Stärkekleister, welchem es in grösserer Menge beigesetzt wurde, in kürzerer Zeit und bildet die Stärke in Dextrin um; ja es soll, neben diastatischem Ferment in einer Flüssigkeit vorhanden, die Wirkung der Diastase abschwächen, wo nicht aufheben. Diese letztere Eigenschaft konnte bei jener Art der Zuckerbildung, wie sie in der Brauerei üblich, oder bei Vorhandensein von Bakterien nicht beobachtet werden, indem bei Gummizusatz kein wesentlich geringerer Zuckerhalt nachgewiesen werden konnte.

B. Wein.

Zum Schutze der Weingärten gegen Frost entzündet Lestelle⁴⁾ Schmauchfeuer durch den elektrischen Strom, sobald die Temperatur unter $+ 2^{\circ}$ sinkt.

Nach Coudures⁵⁾ gelingt die Zerstörung der *Phylloxera* durch Eingiessen von verdünnter Ammoniakflüssigkeit in den Boden.

Nach Entfernung fast aller in einem an Zucker reichen Moste vorhandenen Hefekeime und des grössten Theiles der gelösten Hefenährstoffe durch Kochen und Filtriren wird nach H. Barth⁶⁾ die Vergährung bei Luftabschluss verzögert. Dieselbe ist erst nach 12 Monaten unter Bildung einer geringeren Menge Weingeist als bei unfiltrirtem Moste beendigt. Ein Theil des Zuckers bleibt wegen Mangel an Hefekeimen unvergohren oder ist in unvergärbare Extractstoffe umgewandelt. Ein Zusatz von Essigsäure zu dem filtrirten Moste bewirkt eine grössere

1) Botan. Centralbl. 1885 S. 62.

2) Botan. Zeit. 1885 S. 369.

3) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1886 S. 41.

4) Zeitschrift f. Elektrotechnik 1885 S. 746.

5) L'Union pharm. 25 S. 550.

6) Weinlaube 1885 S. 61 u. 86.

Verzögerung und Einschränkung der Gährung, welche mit der Menge der zugefügten Säure zunimmt. In Folge der Essigsäurebildung bei der Gährung steigt der Gehalt an Essigsäure, der Zucker verliert sein Linksdrehungsvermögen und reducirt nur noch theilweise Fehling'sche Lösung. Wie die Essigsäure wirkt auch Schweflignsäure hemmend auf die Gährung ein, deren störender Einfluss sich hauptsächlich bei Gegenwart anderer Gährung verzögernder Umstände zu erkennen gibt. Durch Zusatz von Zucker zu dem filtrirten Moste nach theilweise vollzogener Gährung wird derselbe nur invertirt; er bewirkt jedoch keine Vermehrung, sondern eine Verminderung des Weingeistgehaltes. Bei Anwesenheit von Essigsäure tritt auch hier eine Verzögerung der Gährung und eine weitere Abnahme des Weingeistes ein. Der Glycingehalt in den mit Essigsäure vergohrenen Proben ist niedriger als bei filtrirtem und ohne Zusatz dieser Säure der Gährung überlassenem Weine.

J. Moritz¹⁾ findet, dass Tannin der Entwicklung von *Mycoderma vini* (Kahm, Kuhn) entgegenwirkt.

J. L. de Fremery²⁾ untersuchte zwei californische Weine aus Sonoma. Der Zinfandel (1881) ist ein Rothwein, Cabinet Gutedel (1878) ein Weisswein; 100 Kubikcentim. enthielten Gramm:

	Gutedel	Zinfandel
Alkohol	10,45	9,8
Extract	2,0908	2,1270
Mineralstoffe	0,1978	0,2218
Flüchtige Säure (auf Essigsäure berechnet)	0,0804	0,0972
Nichtflüchtige Säure (auf Weinsäure berechnet)	0,4845	0,4110
Weinstein	0,1579	0,1428
Freie Weinsäure	0,0060	—
Andere freie Säure (auf Weinsäure berechnet)	0,5850	0,5325
Schwefelsäure	0,0384	0,0168
Phosphorsäure	0,0220	0,0193
Chlor	0,0036	0,0054
Kalk	0,0056	0,0084
Magnesia	0,0170	0,0160
Glycerin	0,6133	0,5647
Zucker	0,0165	0,0276
Polarisation	+ 0,2	0
Bernsteinsäure	0,0068	0,0097
Äpfelsäure	0,0324	0,0922

Zum Erhitzen der Weine im eigenen Gebinde empfiehlt M. Ballo³⁾ einen Apparat, Hygrothermant genannt. Die in der Spirale erwärmte Flüssigkeit steigt durch das Rohr *a* (Fig. 233) in das Fass und an ihre Stelle tritt durch *b* kalte hinein. Der Umlauf beginnt beim geringsten Temperaturunterschiede in *a* und *b* und dauert bis zur Siedetemperatur. Man sieht, dass der Apparat auf dem Principe

1) Chem. Zeit. 1885 S. 355.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 426.

3) Dingl. polyt. Journ. 257 S. *149; D. R. P. Nr. 31 549.

der Warmwasserheizung beruht; das Neue daran besteht aber darin, dass das Kalt- und Heisswasserrohr bei ihrem Austritte aus dem Heizkörper sich zu einem einzigen Rohre vereinigen, in welchem die zwei entgegengesetzten Strömungen für gewöhnlich (wenn nämlich das Rohr nicht weit genug sein kann oder sein soll) durch eine dünne Metallwand getrennt sind. Dieses Doppelrohr kann — falls das Kaltwasserrohr bei *c* auf die Art von unten nach oben

Fig. 233.

eintritt, dass die in der Spirale an der Eintrittsstelle erwärmte Flüssigkeit nicht in demselben aufsteigen kann — ziemlich weit in wagerechter Richtung fortgeführt werden, ohne dass dadurch der Umlauf der Flüssigkeit gehemmt wird (Fig. 234) zeigt die Form der verwendeten Pipe. Die

Fig. 234.



unter dem Stande des Heisswasserrohres im Fasse befindliche Flüssigkeit bleibt während der ganzen Erhitzung nahezu auf der ursprünglichen Temperatur, während die darüber stehende Flüssigkeit sich so gleichmässig durchwärmt, dass die Temperaturunterschiede in den äussersten Theilen des Fasses höchstens 2 bis 3° betragen. Durch Verlängerung des Kaltwasserrohres bis zum tiefsten Punkte des Fasses könnte dem zwar abgeholfen werden; allein es müssten dann für Fässer verschiedener Grösse verschieden lange Rohre genommen werden, während ein einfaches, kurzes Aufrühren des Fassinhaltes mit Hülfe eines reinen Stabes, kurz bevor die Temperatur die gewünschte Höhe erreicht, den Zweck vollkommen erfüllt. Ist die Temperatur bei 60 bis 65° angelangt, so rührt man auf; dadurch sinkt sie um 1 oder 2°, je nach Grösse des Fasses, und man hat dann nur noch ein kurzes Erwärmen nöthig, um die Temperatur wieder auf die oberste Höhe zu bringen. Ist dies geschehen, so entfernt man den Apparat, spundet auch das obere Loch zu und lässt erkalten. Die im oberen Theile des Fasses befindliche Luft erwärmt sich auf die Temperatur des Ganzen und wird also ebenfalls sterilisirt. — Auf Flaschen abgezogene Weine können mit Hülfe eines doppelbodigen Kübels im Wasserbade (ebenso wie eingemachte Früchte) pasteurisirt werden.

R. Fresenius und R. Borgmann¹⁾ untersuchten eine Anzahl reiner Naturweine und fanden in 100 Kubikoentim. folgende Gehalte in Grammen:

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 44.

	Maxima	Minima	Mittel
Alkohol	12,49	4,66	7,71
Extract	6,80	1,96	2,75
Freie Säure	1,48	0,55	0,73
Mineralstoffe	0,33	0,16	0,23
Glycerin	1,18	0,47	0,79
Schwefelsäure	0,072	0,009	0,038
Phosphorsäure	0,077	0,023	0,040
Kalk	0,087	0,005	0,018
Magnesia	0,029	0,013	0,018
Kali	0,123	0,069	0,092
Chlor	0,009	0,002	0,004
Weinstein	0,31	0,14	0,20

J. Moritz ¹⁾ stellt Analysen käuflicher Weine zusammen.
Nach F. Schaffer ²⁾ enthielten 100 Kubikcentim. verschiedener Trockenbeerweine

	I	II	III	IV	V	VI
Alkohol, Volumproc. (Kubikcentim.)	8,05	9,55	7,02	6,70	6,75	10,65
Extract Grm.	2,395	1,962	1,797	1,290	1,580	2,33
Zucker Grm.	0,330	0,409	0,321	0,330	0,280	0,625
Mineralstoffe Grm.	0,209	0,135	0,160	0,070	0,155	0,185
Säure (= Weinsäure) Grm.	0,743	0,510	0,772	0,570	0,398	0,450
Freie Weinsäure Grm.	—	Spuren	Spuren	0,211	Spuren	—
Weinstein Grm.	0,264	0,227	0,471	0,152	0,208	0,180
Kalk (CaO) Grm.	—	—	0,0192	—	—	—
Schwefelsäure (SO ₃) Grm.	0,0374	—	—	—	—	0,0477
Phosphorsäure (P ₂ R ₅) Grm.	0,0196	0,0135	0,0172	—	—	0,0095

VI war mit etwa 10 Proc. eines gegypsten, farbreichen spanischen Rothweines verschnitten, wodurch er die Farbe eines Schillerweines erhalten hatte. Diese Weine haben somit einen verhältnissmässig hohen Gehalt an Zucker, indem hier ziemlich regelmässig 0,2 bis 0,5 Proc. dieser Substanz neben nur 6,5 bis 9,5 Volumproc. Alkohol gefunden werden. Der Grund hierfür liegt entweder darin, dass man diese Fabrikate nach der Hauptgährung meist pasteurisirt, oder aber in einer schlecht geleiteten Gährung. Einer solchen mag es auch zuzuschreiben sein, dass fast ohne Ausnahme ein hoher Gehalt an flüchtiger Säure gefunden wird. In sehr vielen Fällen findet sich ferner ein abnorm hoher Gehalt an Chloriden, welche entweder mit Klärmitteln, viel eher aber noch durch verschiedene Verunreinigungen und durch das Brunnenwasser in das

1) Chem. Zeit. 1885 S. 266.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 560.

Getränk hinein gelangt sein können. — Je nach der Härte des zur Verwendung gekommenen Wassers findet sich häufig auch ein mehr oder weniger abnorm hoher Gehalt an Kalk und Magnesia, während fast ausnahmslos der Eisengehalt, offenbar von den Gefässen und Geräthen der Fabrik herrührend, auffällig gross ist. Abnorme Mengen freier Weinsäure werden in den etwas gelagerten Trockenbeerweinen selten vorgefunden.

C. Weigelt¹⁾ berichtet über Kunstweinbereitungsversuche. Darnach werden namentlich im Elsass sogen. Trinkweine durch Aufguss von Zuckerwasser auf Trester hergestellt, und damit oft reiner Naturwein verschnitten. Bezügliche Versuche ergaben nun, dass Weine, vergohren aus 1883er Mosten mit bis zu 50 Proc. Zuckerwasserzusatz, eine Zusammensetzung zeigten, deren Zahlen sich durchaus innerhalb der erfahrungsgemäss an reinen elsässer Weinen beobachteten Grenzwerte bewegen und nach den chemischen Grundsätzen, welche die Sachverständigen-Commission in Berlin 1884 festgestellt, als Falsificate nicht mehr zu erkennen waren. Weiter erwies sich ein Getränk, welches dargestellt wurde, indem auf abgepresste Trester das halbe Volum der abgelaufenen Mostmenge (Most mit 14 Proc. Zucker) Zuckerwasser von 14 Proc. zugeführt wurde, trotz Abwesenheit jedes Tropfens Most chemisch als durchaus normaler elsässer Wein. Die für jene Bestandtheile gefundenen Werte, deren Bestimmung die Berliner Sachverständigen-Commission fordert, bewegte sich durchaus innerhalb der an reinen elsässer Weinen als gewöhnlich zu bezeichnenden Grenzen.

Nach A. Sonnenschein²⁾ reducirt Tannin Fehling'sche Lösung. Da nun aber auch die anderen Bestandtheile des Weines, wie Bernsteinsäure, Glycerin u. dgl., ähnlich wirken, so wird man bei Zuckerbestimmungen im Weine mit Fehling'scher Lösung immer einen Fehler von einigen Zehntelprocenten und mehr machen.

E. Geissler³⁾ führt aus, dass Kartoffelzucker zur Herstellung von Wein nicht verwendet werden darf, ohne dem Käufer Mittheilung davon zu machen.

O. Peter⁴⁾ empfiehlt die Bestimmung des Weinextractes im luftleeren Raume.

C. Weigelt⁵⁾ glaubt, dass bei extractreicheren Weinen der zur Wägung kommende Trockenrückstand unvollkommener entwässert sein wird, als der unter denselben Bedingungen gewonnene Rückstand eines extractarmen Weines, dass, mit andern Worten, z. B. aus 50 Kubikcentim. erhaltene 2 Grm. Extract verhältnissmässig wasserreicher sein werden als die gewöhnlich zur Wägung gelangenden 0,8 bis 1,2 Grm. Man hat Weinextract früher definirt als die Summe der nichtflüchtigen Substanzen,

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 32 S. 397.

2) Dingl. polyt. Journ. 256 S. 555.

3) Pharm. Centralh. 1885 S. 115.

4) Bullet. de la Soc. chim. 43 S. 71.

5) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 26.

wobei die Flüchtigkeit des Glycerins lange übersehen wurde und auch die durch allzulanges Trocknen bei 100° nicht zu umgehenden Zersetzungen organischer Säuren des Weines nicht genügende Beachtung fanden. Nach dem, was wir heute über die Natur der Weinextracte wissen, ist wohl darüber Niemand zweifelhaft, dass, wie immer wir auch unsere Trockenvorrichtungen gestalten, ein lediglich wasser- oder alkohol-leerer Rückstand ohne Verluste oder Umsetzungen normaler Weinbestandtheile nicht zu erhalten ist. Da andererseits der Extractwerth zur Beurtheilung der Weine nicht zu entbehren ist, so muss das Bestreben des Analytikers dahin gerichtet sein, das an sich fehlerhafte Verfahren möglichst so zu gestalten, dass der Fehler thunlichst gleich gross ausfällt. Diesem Wunsche tragen die neueren Vereinbarungen insofern Rechnung, als genaue Vorschriften über Art und Zeitdauer des Eintrocknens, ja über die Grösse und Form der zu verwendenden Schalen erlassen wurden, ohne dass, von den jüngsten Berliner Vereinbarungen abgesehen, seither dem eingangs erwähnten Fehler Rechnung getragen worden wäre. Es kann dies dadurch unschwer geschehen, dass man die für die Extractbestimmung einzudampfende Menge so bemisst, dass stets dieselbe Extractmenge zur Wägung gelangt, und zwar kann man zur Erreichung dieses Zieles entweder den Wein entsprechend verdünnen und dann je z. B. 50 Kubikcentim. eindampfen, oder aber eine entsprechend kleinere Weinmenge direkt eindampfen. — In beiden Fällen brauchen wir einen annähernden Extractwerth, bevor wir an die endgültige Extractbestimmung herantreten. — Man bestimmt wohl jetzt allgemein den Alkoholgehalt pyknometrisch. Dabei verbleibt das Material für die sogenannte indirekte Extractbestimmung und deren Werth ist vollkommen ausreichend genau genug, um auf Grund desselben für die endgültige Extractbestimmung durch Verdünnung mit Wasser Flüssigkeiten herstellen zu können, welche den erwähnten Fehler ausschliessen. Andererseits gestattet die indirekte Extractbestimmung die einzudampfende Weinmenge zur Extractbestimmung so zu bemessen, dass auch auf diesem Wege stets annähernd dieselben Extractmengen zur Wägung gelangen.

Nach F. Strohm¹⁾ entfärben sich Weine und Liqueure, welche nur mit Oxyazofarbstoffen gefärbt sind, mit Zinkstaub und Ammoniak, oder auch mit alkalischer oder salzsaurer Zinnchlorürlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch. Echter Rothwein wird bei ersterer Behandlungsweise schmutzig gelbgrün, bei der Behandlung mit alkalischer Zinnchlorürlösung blaugrau. Will man den anwesenden fremden Farbstoff genauer kennen lernen, so verdampft man eine Probe (etwa 25 Kubikcentim.) zur Trockene, nimmt mit 90procentigem Alkohol den Farbstoff auf, verdampft die alkoholische Lösung in einem weissen Porzellanschälchen wiederum zur Trockene und behandelt den Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure, wobei die weiter unten genannten, charakteristischen Farbenerscheinungen, namentlich an den Rändern, auf-

1) Archiv f. Hygiene 1883 S. 429; gef. einges.

treten. Bei sehr extractreichen Weinen fällt diese Probe jedoch manchmal zweifelhaft aus; in einem solchen Falle wird aber die Wollprobe, welche bei Prüfungen auf fremde Farbstoffe überhaupt nie übersehen werden sollte, sicher zum Ziele führen. — Bei der Untersuchung von Conditorwaaren wird die gepulverte Probe mit 90 bis 94procentigem Alkohl ausgezogen. Ebenso wie in sehr extractreichen, gefärbten Weissweinen, lassen sich die Oxyazofarbstoffe auch in natürlichen Rothweinen, welche durch einen Zusatz dieser Stoffe in ihrer Farbe geschönt wurden, auf die beschriebene Weise nicht erkennen; hier führt jedoch ihre Eigenschaft, sich ungemein leicht auf Wolle niederzuschlagen, leicht zum Ziele. — Zu diesem Behufe wird der zu prüfende Wein und zwar in einer Menge von beiläufig 50 Kubikcentim. bis ungefähr zur Hälfte abgedampft, so dass fast aller Alkohol verflüchtigt ist und einige Fäden von reiner, weisser Schafwolle zugesetzt, welche man dann durch etwa 10 bis 20 Minuten in der Probe kocht. Bei Liqueuren ist es zweckmässig, die Probe vorher mit Wasser zu verdünnen und etwas Weinstein, behufs besseren Anfallens, zuzusetzen. Bei der Anwesenheit nur sehr geringer Mengen eines Oxyazofarbstoffes zeigt sich nun die Wolle nach dem Auswaschen mit Wasser deutlich gefärbt und zwar bei: Ponceau R: dunkelroth (sog. Ponceau dunkel), Ponceau RR: hellroth (sog. Ponceau hell), Bordeaux B: bläulich bordeauxroth, Bordeaux R: röthlich bordeauxroth, Croceïn-Scharlach: violettroth, Bibericher-Scharlach: violettroth. — Wird die Wolle durch Pressen zwischen den Fingern von dem grössten Theile des Wassers befreit oder besser noch im Trockenschrank getrocknet und nachher in einem Reagensgläschen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt, so wird die Faser wie die Säure lebhaft und charakteristisch gefärbt und zwar bei: Ponceau R und Ponceau RR schön und feurig roth, bei Bordeaux B, Bordeaux R und Croceïn-Scharlach tief indigoblau und bei Bibericher Scharlach dunkelgrün. — Echter Rothwein färbt Wolle bekanntlich schwach schmutzig bräunlich-roth und bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure wird die Faser in ein schmutziges Braun verwandelt. — Durch Rosanilinsulfosäure (Fuchsin S) wird Wolle violettrosa gefärbt, concentrirte Schwefelsäure entfärbt jedoch die Faser sehr leicht und zeigt dieselbe dann jenen Farbenton, welchen man bei der nur mit reinem Rothweinfarbstoff gefärbten Wolle erhält. — Weine und Liqueure, welche ausschliesslich durch Säurefuchsin ihre Farbe erhalten haben, werden durch fixe Alkalien sofort entfärbt. Die durch einen Oxyazofarbstoff gefärbte Wollfaser wird auch durch den Zinkstaub und die Zinkchlorürreaction entfärbt, nur geht der Process etwas langsamer vor sich.

Nach P. Caze neuve und R. Lepine¹⁾ ist Säurefuchsin unschädlich, während Safranin giftig ist. Roccellinsulfosaures Natrium ist unschädlich, Martiusgelb aber giftig, während das Naphthogelb S wieder unschädlich ist.

1) Compt. rend. 101 S. 823, 1011 u. 1167.

Ch. Girard und Pabst¹⁾ untersuchten die Absorptionsspectren verschiedener zum Weinfärben benutzter Farbstoffe.

Charles²⁾ bestätigt, dass das Verfahren zum Nachweise schwefelhaltiger Farbstoffe im Weine durch Fällen der vorhandenen Sulfate, Eindampfen, Glühen und Prüfen auf gebildete Schwefelsäure ungenau ist.

Zur Erkennung von Vinolin, einem zwar arsenfreien, aber gleichwohl gesundheitsschädlichen, als missfarbig-rothes Pulver im Handel vorkommenden Weinfärbemittel, versetzt man nach Chiappe³⁾ einerseits eine Probe des betreffenden Weines mit Bleiessig, wodurch ein zinnoberfarbener Niederschlag mit darüber stehender farbloser Flüssigkeit entsteht, während ein mit Fuchsin gefärbter Wein bei gleicher Behandlung einen carminfarbigen Niederschlag und eine rothbleibende Flüssigkeit, reiner Naturwein zwar auch eine farblose Flüssigkeit, aber einen graublauen Niederschlag liefert. Andererseits wird eine zweite Probe des verdächtigen Rothweins mit Schwefelsäure angesäuert und ein Zinkblech hineingestellt. In reinem Naturwein ruft die stattfindende Wasserstoffentwicklung keinerlei Farbveränderung hervor, mit Fuchsin gefärbter wird gelb, der mit Vinolin gefärbte aber nimmt die Farbe einer Lösung von Methylanilinviolett an. Das Vinolin soll eine Mischung von drei Anilinfarben sein.

Der Nachweis von Bordeauxroth im Weine wird geliefert durch abwechselnde Zusätze von Alkalisulfat- und Chlorbaryumlösung, wobei sämtliche künstliche Bordeauxrothfarbe durch den Niederschlag von Baryumsulfat auf diesem fixirt wird, sich demselben aber durch kochende Lösung von Natriumcarbonat wieder entziehen lässt. Die hierbei erhaltene schmutzigbraunrothe Flüssigkeit wird durch Uebersättigung mit Essigsäure lebhaft roth und gibt ihre Farbe dann vollständig an eingehängte Seide ab. Rothe Naturweine liefern bei gleicher Behandlung weisses Baryumsulfat, welches weder an Sodalösung, noch weiterhin an Seide eine Farbe abgibt⁴⁾.

Zum Nachweise des Farbstoffes der schwarzen Weinbeeren werden nach Terreil⁵⁾ 5 Kubikcentimeter des betreffenden Weines durch Erhitzen vom Alkohol befreit, der Rückstand mit seinem gleichen Volum Salzsäure einige Minuten aufgekocht, der ausgeschiedene braune Stoff auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und das ausgebreitete Filter Ammoniakdämpfen ausgesetzt, wobei es sich grün färben muss. Tritt keine oder eine andere Färbung ein, so fehlt der Weinfarbstoff, tritt grüne Farbe auf, so kann sie aber immer noch von einem anderen, der nämlichen Klasse angehörenden vegetabilischen Farbstoff herrühren.

1) Compt. rend. 101 S. 157.

2) Journ. de Pharm. et de Chim. 12 S. 109.

3) L'Orosi 7 S. 395; Archiv der Pharm. 223 S. 204.

4) Répert. de pharm. 12 S. 514.

5) Bullet. de la Soc. chim. 44 S. 2.

Zur Untersuchung von Rothwein wird derselbe nach L. M. Krohn¹⁾ mit 6 Th. Wasser verdünnt, mit etwas Schwefelsäure angesäuert und dann ein schwacher elektrischer Strom hindurchgeleitet. Nur bei echtem Rothwein scheiden sich am positiven Pole rothe Blättchen ab.

Ueber die Anwendung der Schwefligsäure in der Kellerwirthschaft und den Schwefelsäuregehalt des Weines berichtet eingehend L. Roesler²⁾. Den Nachweis und die Bestimmung der Schwefligsäure und Schwefelsäure im Weine bespricht B. Haas. Ueber den Einfluss der Schwefligsäure auf Most und Wein, sowie die Vermehrung des Schwefelsäuregehaltes desselben durch in der Kellerwirthschaft gebräuchliche Arbeiten berichtet Leopold Weigert. — Das Heft sei bestens empfohlen.

C. Bierbrauerei.

Gerste und Malz. Nach den Gersteanbauversuchen von M. Märcker³⁾ lieferte 1 Hectar beim Düngen mit 100 Kilogr. (I) bez. mit 200 Kilogr. Chilisalpeter (II) im Mittel:

	I) Körner	Stroh	II) Körner	Stroh
Saalgerste	3099	4464	3326	4747
Dänische Gerste	2991	4106	3095	4247
Mährische Gerste	2977	3626	3166	3883
Slowakische Gerste . . .	2778	3773	3065	4497

Nach dem Urtheile der Preisrichter war die Slowakische Gerste besser als die übrigen. Alle wurden durch hohe Salpeterdüngung etwas verschlechtert, wie nachfolgende Zusammenstellung über den „Procentgehalt“ an mehligen Körnern verschiedener Gersten zeigt:

	Saalg.	Dänische	Mährische	Slowak.
Originalsaatgut	80,0	90,0	90,0	92,0
Nachbau mit 100 Kilogr.				
Chilisalpeter	62,4	70,1	68,7	77,5
Desgl. mit 200 Kilogr.				
Chilisalpeter	64,9	65,9	66,8	64,7

Bemerkenswerth ist auch der Vergleich des Urtheiles der Preisrichter über den Stickstoffgehalt der Gerste. Die Durchschnittszahlen für den Proteingehalt der als hochfein, fein u. s. w. beurtheilten Gersten geben hier in der That einen ganz annehmbaren Beitrag zur Beurtheilung des Zusammenhanges von Beschaffenheit und Proteingehalt; es enthält Eiweiss im Mittel:

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 9 S. 298.

2) Roesler, Prof. Dr. L., Mittheilungen der k. k. chemisch-physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg bei Wien. Heft IV. Wien 1885. (K. k. Hofbuchhandlung, Wilhelm Frick.)

3) Neue Zeitschrift f. Rübenzuckerindustrie 15 S. 141; Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 629.

Probe hochfein	8,09 Proc.
fein	8,67
gut	8,93
mittel	9,78
unter mittel	10,24

K. Lintner¹⁾ zeigt, dass die Zusammensetzung der Gerste durch jahrelangen A n b a u ohne Düngung nicht wesentlich beeinflusst wird, wohl aber das Erträgniss.

L. Marx²⁾ hat verschiedene Gersten der 1884er Ernte untersucht; 100 Grm. Trockensubstanz enthielten (s. Tabelle S. 803).

Nach A. Belohoubek³⁾ hat sich die böhmische Gerste in den letzten Jahren verschlechtert. Wie dies geschieht, ergibt sich u. a. aus folgendem Beispiele: Vorzügliche Imperialgerste war auf zwei Gütern Böhmens zur Aussaat verwendet, welche beide gut bewirthschaftet wurden, von denen das erstere aber günstigere klimatische Verhältnisse hatte. Die Gerste A des ersten Gutes wurde dann auf einem benachbarten Gute C, welches aber starken Rübenbau hat, gesäet. Die Körner der Gersten A und B waren hellgelb und fast sämtlich vollkommen entwickelt, während die von C dunkler gefärbt waren und nur 36 Proc. vollkommen entwickelte Körner enthielt. 100 Körner wogen von A 4567 Milligrm., von B 4700 Milligrm., von C 4936 Milligrm. und 1 Hektoliter wog 65,5 Kilogrm., 66,5 Kilogrm. bezieh. 68 Kilogrm., so dass also die Gerste C am schwersten war. Alle 3 Proben waren gut geputzt und frei von Verunreinigungen; von A waren 92, von B 90 und von C nur 81 Proc. der Körner völlig unversehrt. Von je 100 Körnern der Gerste keimten nun:

							A	B	C
binnen	48 Stunden nach Beginn des Versuches						12	8	5
"	72	"	"	"	"	" weitere	53	50	14
"	78	"	"	"	"	" "	25	28	18
"	98	"	"	"	"	" "	8	12	57
"	119	"	"	"	"	" "	1	2	3

Der Wassergehalt der 3 Proben betrug 11,6, 11,4 bezieh. 12,8 Proc. Die trockene Gerste enthielt:

	A	B	C
Reinasche	2,6286	2,7156	2,2476
Proteinstoffe . . .	9,9648	10,3356	11,7735
Fett	2,4053	—	3,5102
Rohfaser	2,6475	—	6,0875
Stärke u. dgl. . . .	82,3538	—	76,3812
	<u>100,0000</u>		<u>100,0000</u>

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 101.
2) Revue de la brasserie et malterie Nr. 601.
3) Populäre Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1885 S. 123.

Gersten	Herkunft der Gersten	Wasser	Stickstoff	Stickstoff haltige Materien	Stärke	Phosphor- säure
Strohig	Spanien: Sevilla	11,51	1,454	9,093	60,91	1,097
Feine Hülsen	„ Pampelune	13,84	1,328	8,304	61,94	0,801
Grobe Hülsen	„ Las Campanos	13,86	1,179	7,370	66,81	0,606
Feine Hülsen	Frankreich: Champagne	11,93	1,652	10,328	63,48	1,075
„	„ „	14,00	1,622	10,140	65,35	0,806
„	„ Auvergne	14,07	1,345	8,406	65,42	1,024
„	„ „	14,57	1,508	9,429	65,24	1,108
„	„ „ Montpellier	11,25	1,723	10,812	64,27	1,006
„	„ „ Sommières	12,66	1,428	8,927	64,60	0,837
„	„ „ Pézenas	12,89	1,412	8,827	65,05	0,836
Grobe Hülsen	„ „ Lunel	12,42	1,710	10,689	62,44	0,628
„	„ „ Arles	11,69	1,595	9,971	61,84	0,795
„	„ „	13,51	1,911	11,948	61,23	0,660
Feine Hülsen	Donaufürstenthümer	10,96	1,922	12,013	61,65	1,014
„	„ „	12,88	2,030	12,691	61,66	1,040
„	Ungarn: Raab	12,45	1,544	9,600	69,53	1,203
„	„ Agram	14,19	1,720	10,751	62,74	1,076
Feine Hülsen	Russland: Nicolaïeff	12,35	2,243	14,021	62,70	0,889
„	„ Berdianska	11,71	2,514	15,715	58,15	0,688
„	„ „	12,09	2,622	16,390	60,45	0,827
„	„ Taganrog	13,93	2,219	13,872	59,14	0,913
Grobe Hülsen	Europäische Türkei: Rodosto	12,02	1,809	11,311	62,22	0,793
„	„ „ „	13,38	1,730	10,815	63,24	0,998
„	„ „ Salonichi	12,81	1,855	11,599	62,42	1,011
„	„ „ „	12,75	1,391	8,697	66,80	0,913
„	„ „ Dardanellen	12,36	1,727	10,796	60,02	0,765
„	„ „ „	12,84	1,545	9,658	64,52	0,694
„	„ „ Volo	12,86	1,631	10,198	63,39	0,792
„	Mittel d. Gersten der Europ. Türkei	12,83	1,663	10,404	62,96	0,853
„	Asiatische Türkei: Smyrna	11,34	1,389	8,682	62,85	0,804
„	„ „ „	12,69	1,821	11,381	62,33	0,802
Feine Hülsen	„ „ Samsoum	12,98	1,560	9,750	62,70	0,960
„	„ „ „	12,97	1,734	10,842	64,54	0,764
„	Mittel d. Gersten der asiat. Türkei	12,02	1,638	10,186	63,41	0,877
Grobe Hülsen	Tripolis in Syrien	12,51	1,475	9,221	67,12	0,708
„	Aegypten (Alexandrien)	12,61	1,311	8,196	65,52	0,807
„	Tripolis in der Berberei	12,54	1,584	9,904	62,27	0,732
„	Tunesien	11,75	1,477	9,236	61,98	0,585
„	„ „	13,29	1,554	9,716	62,62	0,914
„	Algerien: Algier	12,48	1,628	10,117	60,96	0,979
„	„ Médiagh	10,92	1,668	10,427	63,41	0,655
„	„ Oran	12,09	1,329	8,309	64,35	0,811
„	Marocco: Mazagran	12,36	1,695	10,595	60,73	1,036
„	Sardinien	11,72	2,140	13,376	61,12	1,095
„	Cypern	11,90	1,553	9,707	61,92	0,898
„	Korsika	12,28	1,232	7,700	65,21	0,865
„	Indien: Kurrachée	11,47	1,438	8,992	64,03	0,823
Feine Hülsen	Chili	10,83	1,280	8,001	68,76	0,903
„	„	11,18	1,478	9,243	70,34	0,722

100 Th. Reinasche enthielten Procent:

	A	B	C
Kieselsäure	25,6546	27,9692	30,0027
Phosphorsäure . . .	41,5164	38,7514	35,4112
Schwefelsäure . . .	1,0001	1,2175	1,5765
Chlor	0,4132	0,6682	1,2381
Eisenoxyd	0,5355	0,6915	1,0597
Kalk	2,0242	2,4055	3,2066
Magnesia	7,8838	8,2387	8,4751
Natron	1,0217	1,8006	3,3499
Kali	20,1666	18,4453	15,6834

Besonders auffallend ist der geringe Gehalt der Probe C an Phosphorsäure und Kali. Ein Probemaischen ergab 72,4, 70,3 bezieh. 65,8 Proc. Extractausbeute. Die Gerste C war somit erheblich schlechter als die Samengerste A; sie war entartet, ein Umstand, welcher wesentlich auf die Bodenerschöpfung durch Rübenkultur zurückzuführen ist.

Nach K. Lintner¹⁾ war die bayerische Gerste des Jahrganges 1883 sehr mangelhaft und hatte während der ganzen Vermälzungszeit ungenügende Keimfähigkeit, wie folgende Tabelle zeigt:

Abstammung der Gersten	In Procent der Trockensubstanz				Wasser- gehalt	Keim- fähig- keit
	Stick- stoff	Prote- noïde	Phos- phor- säure	Stärke		
Erding	1,646	10,29	1,003	71,28	8,46	30,8
Unterfranken	1,806	11,29	0,931	59,62	17,84	88,6
Bayerische Landgerste . . .	1,661	10,38	1,047	66,45	16,58	90,1
Franken	1,601	10,00	0,913	66,61	14,82	95,4
Freisinger	1,623	11,14	0,951	65,84	12,28	80,15
Meosburger	1,585	9,90	0,930	65,16	12,47	83,14
Langenbacher	1,680	10,50	0,935	65,82	12,67	90,0
Landshuter	1,722	10,76	1,034	64,18	13,26	89,2

Für derartige Gerste ist ein kürzeres Weichen und eine gute Nachweiche auf der Tenne, verbunden mit Arbeit auf kalten Schweiss am zweckmässigsten. Sehr angezeigt war es auch, die Maische bei der Ausschüttungstemperatur längere Zeit zu erhalten und die Dickmaische langsam und vorsichtig anzuwärmen. Dieses Verfahren dürfte überhaupt mehr berücksichtigt werden; denn es ist auffallend, wie viele sogen. kleistertrübe Biere vorkommen. Diese Trübungen zeigen sich gewöhnlich nach der Hauptgährung durch mangelhaften Glanz des Bieres. Man findet dann in der Regel, dass diese Biere sich bei der Nachgährung zwar vollkommen klären, zugleich aber auch ihre Haltbarkeit eine sehr begrenzte ist.

Da erfahrungsmässig alle speckigen Gersten sich sehr schwer oder gar nicht auflösen, so ist die Prüfung der Gerste auf Mehlig-

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 97.

keit besonders wichtig. Zur Ausführung ist der Gerstenabschneider (sogen. Farinatom) von E. Printz in Karlsruhe (*D. R. P. Nr. 31 745) empfehlenswerth. Derselbe besteht, wie aus Fig. 235 ersichtlich, aus einer Metallplatte *A*, welche mit den Vertiefungen für die Gerstenkörner versehen ist. Die Metallplatte hat drei rinnenförmige Einschnitte, wodurch vier erhabene Leisten entstehen, in welchen versetzt je 25 die Form eines halben Gerstenkornes besitzende Vertiefungen enthalten sind. Ein keilförmiges, an einem Halter *C* angelenktes Messer *D*, durch welches auf der Unterseite eine Schraube etwas durchgeht, die dem Messer in der Mittelfläche der Platte Führung gibt, und ein kleiner Fülltrichter *B* vervollständigen den ganzen Apparat. Durch den Trichter, welchen man immer auf eine Oeffnung stellt, wie es die Figur veranschaulicht, lässt man in diese ein Gerstenkorn hineingleiten und fährt so fort, bis alle Oeffnungen mit Gerste beschickt sind; alsdann fängt man mit dem Messer bei dem kleinen Ansatz *a* an dem Ende der Platte, welcher derselben eine schwache Neigung gibt, oder auch zum Anlegen

Fig. 235.

Fig. 236.

an den Tischrand dient, zu schneiden an. Man nimmt den Griff *C* des Messers in die rechte Hand, drückt mit der linken wenig auf das Messer *D* und fährt gleichmässig langsam über die Eisenplatte *A* weg. Das Messer muss immer gut aufliegen; es fallen dann die vorstehenden Hälften der eingelegten Körner in die Rinnen oder seitlich ab und hinterlassen die scharfen Schnittflächen. In wenigen Minuten ist die ganze Arbeit geschehen und, da man gerade 100 Körnerhälften vor sich hat, braucht man nur die mehligen, halb- und ganzglasigen Flächen abzuzählen, um dieselben in Procent der Gerste zu erhalten. Man wiederholt den Versuch 4 Mal und nimmt aus allen Beobachtungen das Mittel.

Der Gerstenprober von B. Schneider¹⁾ besteht aus vier der Fläche nach gleich grossen Metallplättchen *A* bis *D* (Fig. 236). Die Platten *A* und *B* sind an der Rückseite durch ein Gelenk verbunden und besitzen 10 ganz gleiche Ausschnitte zum Einlegen der Gerstenkörner. An der entgegengesetzten Seite der Platte *A* ist die Platte *D* vorn mittels

1) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1885 S. 674.

eines Gelenkes angebracht, welche am äusseren Rande mit einem Gummibesatz oder Metallrippchen versehen ist und die zu zerschneidenden Körner festzuhalten hat. Die vierte Platte *C* endlich ist wieder mit der Platte *B* seitlich mittels Gelenk verbunden und hat ein Schnittmesser, welches beim Schliessen genau zwischen die Platten *A* und *B* zu liegen kommt, so dass die zu prüfenden Gerstenkörner querüber durchgeschnitten werden. Ausserdem besitzt die Platte *C* längs des Schnittmessers 10 einzelne Ausschnitte oder einen Längenausschnitt, welche den auf der Platte *B* sich befindenden Aushöhlungen entsprechen und zur Aufnahme der einzelnen Hälften der Gerstenkörner bestimmt sind. Nach vollzogenem Schnitte wird der Apparat nach rückwärts zusammengeklappt, wodurch die Schnittflächen der einzelnen Gerstenkörner zum Vorschein kommen.

Nach F. Lange (D. R. P. Nr. 33 608) gelangen die Körner aus einem Vorrathsbehälter auf eine Walze, deren Oberfläche mit Zellen von solcher Gestalt und Grösse versehen ist, dass die Körner zur Hälfte ihrer Länge darin Platz finden und so, indem sie gegen ein feststehendes Messer *c* (Fig. 237) sich bewegen, quer durchgeschnitten werden.

H. Th. Entel in Zittau (*D. R. P. Nr. 31 273) will Keimapparate aus einem Gemische von 24 Th. gebranntem Gyps und 1 Th. Holzkohlenpulver herstellen, welche trocken innig gemischt, mit Wasser

angeführt und in die Formen gegossen werden.

Der so hergestellte Kasten *a* (Fig. 238) wird in einen Blechkasten *b* gesetzt, welcher etwa zur Hälfte mit Wasser angefüllt wird.

Der Samen wird in die Vertiefungen *e* gelegt, welche so gross sind, dass jede derselben nur ein Samenkorn aufzunehmen vermag. Da in jeder Kastenhälfte genau 100 derartiger Vertiefungen angebracht sind, so erhält

man bei Zählung der nicht gekeimten Körner sofort ohne weitere Rechnung den Procentsatz und kann auch ohne Zählung genau 100 Körner in den Apparat legen. Auf den unteren Kastentheil mit den Körnern wird entweder ein gleicher Theil oder eine Glasplatte, welche die Beobachtung gestattet, gelegt. Die Luft kann durch die Kanteneinschnitte *d* zu den Samen treten.

R. Rempel¹⁾ legt zur Ausführung der Keimprobe 200 bis 300

Fig. 237.

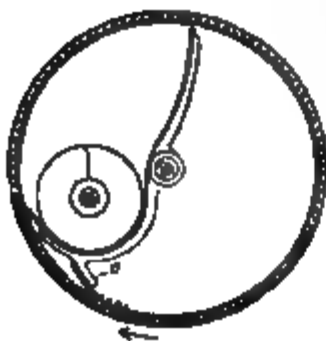


Fig. 238.



1) Populäre Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1885 S. *301.

Gerstenkörner auf eine 12 Centim. dicke angefeuchtete Sandschicht in einen flachen Blechkasten, welcher dann mit einer Glasplatte bedeckt wird. Zur Quellprobe lässt man in einem kleinen Glasgefäße eine geringe Menge des zu untersuchenden Getreides regelrecht quellen und untersucht nach vollendeter Quellreife, ob die Körner gleichmässig gequellt sind; sie müssen sich sämmtlich leicht über den Fingernagel biegen lassen, ohne dass ihre Haut platzt, ferner zwischen den Fingern zusammendrücken lassen, ohne zu stechen und beim Zerschneiden der Körner muss das Innere gleichmässig einen mehligen Kern zeigen, welcher von den grauen durchfeuchteten Theilen des Mehlkörpers umgeben ist. Zur Prüfung auf die Gegenwart von Schimmelpilzen und Bakterien wird die Gerstenprobe mit reinem Wasser befeuchtet in ein Probirröhrchen gefüllt, dieses mit Watte verschlossen und in einem Wärmeschränke 20 bis 30 Stunden lang auf 30 bis 40° erhalten. Zeigt sich dann eine mit blossen Augen wahrnehmbare Schimmelbildung, so ist die Gerste nicht zum Vermälzen geeignet.

Bei der Beurtheilung von Braugerste kommt es nach Wittelshöfer¹⁾ zunächst auf die Keimfähigkeit an; gut keimende Gerste soll 88 bis 90 Proc. Keimfähigkeit haben. Die Gerste soll auch gleichmässig wachsen. Zu berücksichtigen ist ferner das Körnergewicht und der Reinheitsgrad. Zur Herstellung des Keimbettes wird ausgeglühter feiner Sand auf einem Teller so hoch aufgeschüttet, dass eben der obere Rand der Tellermulde erreicht wird. Nun wird gerade so viel Wasser zugeschüttet, dass der Sand beim Schütteln sich lose schwimmend bewegt. Alsdann wird so viel Sand über die ganze Fläche gleichmässig aufgesiebt, dass der Sand steift. Wenn man den Teller neigt, rührt sich der feuchte Sand nicht und es fällt auch nichts ab; der überschüssige nicht anhaftende Sand wird leise abgeklopft, der Sand auf dem Tellerrande abgestrichen, worauf das Keimbett fertig ist. Der beschickte Keimteller wird mit einem zweiten Teller zugedeckt.

L. Aubry²⁾ bezeichnet als Keimungsenergie die Fähigkeit der Gerste, in einem bestimmten Zeitraume, z. B. 72 Stunden, auszukeimen, als Keimkraft die Fähigkeit des Samens, auszukeimen, ohne Rücksicht auf die Zeit. Gute Braugerste soll nicht mehr als 5 Proc. nicht keimfähiger Samen enthalten. Diejenigen Keimapparate, bei welchen als Unterlage für die zum Keimen hingelegten Gerstenkörner poröse Thonplatten dienen, leiden darunter, dass die Platten vermöge ihrer Porosität auch dem Schmutze einen bequemen Aufenthalt gewähren und dass die darauf gelegten Samen alsdann leicht verschimmeln oder verfaulen. Nur durch häufiges Auskochen der wiederholt gebrauchten Platten kann diesem Uebel gesteuert werden, was aber nicht immer geschieht. Zur Anstellung des Keimungsversuches legt man die zwischen befeuchtetes Löschpapier gebrachten, vorher etwas geweichten Körner auf einen flachen Porzellan-

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 57 u. 128.

2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 77.

teller und deckt diesen lose mit einem zweiten Porzellanteller zu. Bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur geht das Keimen der Gerste in dem feuchten Papiere sehr gut vor sich. Die Porzellanteller haben nur das Unangenehme, dass sie viel Platz einnehmen und dann bei einer grösseren Anzahl von Keimproben diese schwer untergebracht werden können. Aubry bedient sich schon seit einer Reihe von Jahren neben den Porzellantellern gewöhnlicher, viereckig geschnittener Platten aus Fensterglas, auf welche die in Löschpapier eingelegten Gerstenproben zu liegen kommen. Solche Tafeln lassen sich dann leicht unter Anwendung eines Drahtgestelles über einander legen und eine Anzahl derselben gleichzeitig mit einer Glasglocke bedecken, oder man schiebt sie in einen Blechkasten. Derselbe trägt an der Vorder- und Hinterseite Schubfenster, welche in seitlich angebrachten Falzen sich einschieben lassen. Das Kästchen ist aus Weissblech, wie auch die Rahmen für die Schubfenster, und innen sowie aussen lackirt. Am Boden und an der Decke sind einige kleine Oeffnungen für den Luftzutritt. Innen trägt das Kästchen an den beiden Seitenwänden in Abständen von 1 Centim. je 20 über einander stehende wagerechte Leisten, welche den Glastafeln beiderseits als Auflage dienen. Die Gerstenproben werden vorher 6 Stunden in Brunnenwasser geweicht; dann wird das Wasser abgegossen. Man legt nun ein Blatt befeuchtetes Löschpapier, welches doppelt so gross wie die Glastafel ist, mit der einen Hälfte auf letzterer aus, breitet die geweichte Gerste in einfacher Lage und möglichst gegen die Mitte zu aus, schlägt dann die zweite Hälfte des Blattes darüber, biegt die Ränder des Papiere etwas um und schiebt die Platte in den Keimapparat. Nach 72 Stunden wird abgezählt was gewachsen ist, weil die Erfahrung gelehrt hat, dass eine gut ausgereifte und auch lagerreife Gerste innerhalb 3 Tagen vollkommen auskeimt. Alle noch nicht ausgekeimten Körner kann man wieder in das Keimkästchen zurückbringen und von Tag zu Tag nachzählen, was noch gewachsen ist. Was bei gelagerter Gerste nach 3 Tagen nicht gekeimt ist, kann auch als nicht keimfähig angesehen werden, während bei frischer Gerste oft erst nach 10 bis 20 Tagen alle keimfähigen Körner kommen. Zu jedem Versuche sollten mindestens 500 Körner verwendet werden.

M. Hollrung¹⁾ empfiehlt den Keimapparat von Coldewe und Schönjahn (vgl. S. 674).

Der Vorstand des Vereins Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin²⁾ empfiehlt folgende Normenbestimmungen über den Handel mit Gerste, namentlich bezüglich der Keimfähigkeit:

„1) Klagen bezüglich der Keimfähigkeit sind zulässig innerhalb 8 Tagen nach Empfang der Waare. 2) Es ist eine bestimmte, in Procent keimfähiger Körner auszudrückende Keimfähigkeit zu verbürgen. Der Käufer hat das Recht, die Waare zur Verfügung zu stellen, sobald die zugesicherte Keimfähigkeit um 5 Proc. oder mehr unterschritten wird. 3) Stimmen die Behauptungen des Ver-

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 102.

2) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 293.

käufers und Käufers über die Keimfähigkeit nicht überein, so entscheidet das Gutachten des Laboratoriums des Vereins „Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin“. 4) Das Gutachten ist in der Weise einzuholen, dass von der Waare vor Zeugen, den Handelsgebräuchen gemäss, eine Durchschnittsprobe gezogen und von derselben 0,5 Kilogramm. versiegelt dem Vereinslaboratorium übersendet wird. Dieses gibt sein Gutachten nach angestelltem Keimversuch ab.“

Diese sowie die folgenden Vorschläge über den Einkauf von Hopfen wurden angenommen: „1) Klagen bezüglich der Schwefelung des Hopfens sind zulässig innerhalb 10 Tagen nach Empfang der Waare. 2) Es liegt die Zusicherung vor, dass der Hopfen nicht geschwefelt sei. 3) Nimmt der Käufer entgegen der Bürgschaft an, dass der Hopfen geschwefelt sei, so entscheidet ein Gutachten des Laboratoriums des Vereins „Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin“. 4) Das Gutachten ist in der Weise einzuholen, dass von der Waare vor Zeugen, den Handelsgebräuchen gemäss, eine Durchschnittsprobe gezogen und von derselben 0,25 Kilogramm. versiegelt dem Vereinslaboratorium übersendet wird. Dieses gibt sein Gutachten nach vorgenommenen Analysen ab.“

Franke¹⁾ erörtert die Frage, ob der ungenügende Bruch des Bieres auf die Beschaffenheit der Gerste zurückzuführen ist. Ein schlechter Bruch beim Fassen ist meist auf eine mangelhafte Ernährung der Hefe zurückzuführen. Besonders wichtig ist, nur abgelagertes Malz zu verwenden. Es ist von verschiedenen Seiten berichtet worden, dass im letzten Jahre ein Malz, welches in frischem Zustande zur Bierbereitung vollkommen untauglich war, nach 6 bis 8wöchentlichem Lagern sich ganz vorzüglich dazu geeignet hat, dass, wenn vorher kein Zeugwechsel helfen wollte, jetzt mit derselben Hefe eine sehr gute Gährung erhalten wurde. Es ist ja auch eine ganz alte Erfahrung der Brauerwelt, dass abgelagertes Malz sich am besten zum Brauen eignet, und es unterliegt keinem Zweifel, dass während des Lagerns eine Umwandlung im Malze vor sich geht, über die wir freilich noch sehr wenig wissen. Das Malz wird mürbe, die Verzuckerungsfähigkeit nimmt zu und vielleicht ist auch die Vermuthung nicht ausgeschlossen, dass durch den grösseren oder geringeren Säuregehalt, den jedes Malz besitzt, auch noch eine langsame Peptonisirung des Eiweiss stattfindet und dass dadurch ein älteres, länger gelagertes Malz zur Gährung und zur Ernährung der Hefe tauglicher wird als ein frisch von der Darre kommendes. — Versuche haben ergeben, dass gerade die mährischen Malze im letzten Jahre schwer verzuckern, so dass man bei den Extractbestimmungen selbst nach $\frac{3}{4}$ Stunden noch eine Stärkereaction mit Jod bekommt, dass dagegen bei den schlesischen Malzen die Verzuckerung bedeutend schneller vor sich geht, da schon in 20 bis 25 Minuten jede Reaction auf Stärke vollkommen verschwunden ist. — Es scheint daher gerade beim Gebrauche frischer mährischer Malze grosse Vorsicht beim Aufmaischen geboten, um nicht durch Kleister- oder Dextrintrübungen in grosse Verlegenheit zu kommen. So beobachtete auch Kempe²⁾ eine Stärketrübung, welche mit zu den nachtheiligsten Störungen gehört. — Noback hat die Beobachtung gemacht, dass alles abgelagerte Malz Feuchtigkeit

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 282.

2) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 235.

in der Hülse aufgenommen hat. Jeder, welcher mit sehr jungem Malz gearbeitet hat, wird wissen, dass die Treber beim Abläutern von einem jungen, frisch gedarrten Malze ganz anders aussehen wie von einem alten. Wenn man nämlich frisch gedarrtes Malz in die Quetsche oder Mühle bringt, so werden die sehr feinen Theilchen der Hülsen zerrieben und bilden also nicht mehr eine so gute Filterschicht, so dass man seine Plage hat, die Würze von einem frischen Malze richtig aus dem Läuterbottiche herunter zu bekommen. Bei Verwendung alten Malzes laufen die Würzen schneller und blanker herunter. Wir wissen, dass, wenn die Würze länger auf den Trebern liegt, wenn der Läuterprocess länger dauert, sehr leicht die Neigung zur Säurebildung im Bottiche vorhanden ist. — Auch Rösicke hat beobachtet, dass der Bruch in diesem Jahre anfangs ein nicht so guter wie in früheren Jahren war, dass aber mit dem Aelterwerden des Malzes die Gährung und namentlich der Bruch sich besserte. Die Gährung wird immer schlechter, wenn man im Herbst aufhört, mit altem Malze zu arbeiten, und namentlich kennzeichnet sich dies durch die Verschlechterung des Bruches.

Das Waschen der quellreifen Gerste ist nach Reinicke durchaus nöthig, denn wenn die Reinlichkeit in der Brauerei als oberster Grundsatz gilt und wenn nachgewiesen ist, dass die Gerste sehr schmutzig ist, so ergibt sich ganz von selbst die Nothwendigkeit, dass die Gerste gewaschen werden muss. Früher ist vielfach versucht worden, die trockene Gerste zu waschen, aber überall mit schlechtem Erfolge, da die Schmutztheilchen an der trockenen Gerste sehr fest sitzen und es einer eingehenden Bearbeitung mit Bürstensystemen und eines lange anhaltenden Waschens bedarf, um von der trockenen Gerste den Schmutz herunterzubekommen. Wenn dagegen die Gerste fertig geweicht ist, so ist der Schmutz locker geworden und durch eine leichte Spülung zu beseitigen. Dazu kommt, dass die geweichte Gerste das Runzelige verloren hat, welches sie trocken besitzt; die Vertiefungen sind ausgeglichen und es bleibt nur die Mittelrinne. Ein weiterer Grund, die Gerste nicht vor dem Einweichen zu waschen, liegt darin, dass, wenn der Waschprocess sich in jeder Weise bewähren soll, durch denselben nicht nur der Schmutz weggeschafft werden muss, der von vornherein an der Gerste haftet, sondern vor allem auch die klebrigen, übelriechenden Substanzen, welche sich während der Quelldauer bilden; diese aber werden mit entfernt, wenn das Waschen erst am Ende der Weichdauer stattfindet. Die Gerste verliert, nachdem sie gewaschen ist, das Schlüpfrige, das sie sonst an sich hat, und an Stelle des bekannten Weichgeruches tritt ein frischer, gesunder Geruch. Dieser Unterschied bleibt während der ganzen Dauer bestehen, so dass man bei Haufen, welche 5 bis 6 Tage alt sind, unterscheiden kann, ob sie gewaschen sind oder nicht. Auch von anderen Seiten wird die Nothwendigkeit des Waschens der Gerste anerkannt.

Nach A. Schnell¹⁾ ist das Weichverfahren im Quellstock

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 70 u. *138.

fehlerhaft, da das Eindringen des Wassers durch die Basalborste wegen der schwierigen Luftentweichung verzögert wird. Wird die Gerste dagegen alle 12 Stunden eingetaucht, so nehmen 100 Liter Gerste während eines Bades von 20 Minuten 20 Liter Wasser, während 10 Minuten 10 Liter Wasser auf. Nach 48 Stunden ist das Gerstenkorn stets quellreif, d. h. hat um 40 Proc. im Volumen zugenommen, sofern es mindestens 20 Liter Wasser aufnehmen konnte, gleichgültig, ob mit einem Bade von 20 Minuten oder 2 Bädern von 10 Minuten oder 4 von je 5 Minuten. Bis der Blattkeim die ganze Kornlänge erreicht hat, verhält sich die Wasseraufnahme proportional zu der Eintauchungszeit, bei Zwischenräumen von mindestens 12 Stunden. Nach 72 Stunden, während welcher mindestens 3 Bäder von 10 Minuten gegeben wurden, haben alle Körner gespitzt, welche keimfähig sind. Somit hat das Gerstenkorn unter diesen Bedingungen in 30 Minuten das ganze zum Wachstume benötigte Wasser aufgenommen, also ungefähr 100 Mal rascher als beim jetzt üblichen Quellstockverfahren. Folgen sich die Wasseraufnahmen so rasch, so wird das Korn ersäuft, weil keine Abfuhr oder Bewegung des Wassers stattfindet, indem der Sauerstoff der Luft ungenügend auf das Stärkemehl zu wirken vermag; sind erstere dagegen in zu weiten Zeitabschnitten angeordnet, so vertrocknet das Korn in der Zwischenzeit und die molekularen Widerstände werden nicht überwunden, so dass kein Wachstum eintritt. So wichtig nun eine dem Baue des Kornes angemessene Wasserzufuhr ist, eben so sehr wird die gute Auflösung, die Mürbheit des fertigen Malzes durch eine angemessene Wasserabfuhr bedingt. Vom sogen. Abschwelchen des gut gewaschenen Grünmalzes hängt somit nothwendiger Weise in fast gleichem Maasse der geeignete Zertrümmerungszustand des Malzes ab. — Durch folgendes Verfahren soll Gerste innerhalb 12 Stunden in tadelloses Malz übergeführt werden: Während 48 Stunden wird alle 12 Stunden ein Bad von 10 Minuten gegeben; dann tritt Quellreife bezieh. Volumenvermehrung von 40 Proc. ein und bei entsprechender Temperatur haben gleichzeitig alle keimfähigen Körner geäugelt. Während der folgenden 48 Stunden wird durch fortwährende Bewegung in der Luft das Keimgut der Wirkung des Sauerstoffes unterworfen. Blatt- und Wurzelkeim erreichen in dieser Zeit normale Länge (Blattkeim $\frac{4}{3}$, Wurzelkeim $\frac{2}{3}$). Wenn nöthig, wird auch ein tägliches Bad angeordnet; dasselbe ist sehr zu empfehlen, indem der schleimige Schweiss dadurch entfernt wird und das Produkt an Reinheit gewinnt. Während der letzten 24 Stunden wird nun ein verstärkter Luftstrom bei lebhafter Bewegung des Keimgutes angewendet, um die Hauptmasse des Wassers zu entfernen (D. R. P. Nr. 30 625) ¹⁾.

B. Schulze und C. Flechsig ²⁾ untersuchten, wie viel Amidverbindungen die Samen beim Keimen im Dunkeln bilden.

1) Dingl. polyt. Journ. 259 S. *126.

2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 32 S. 137.

Nach folgender Tabelle ist der Verlust an Eiweissstickstoff bei Gerste und Weizen am geringsten:

Samen	Gesamtstickstoff Proc. des Kornes	Eiweissstickstoff Proc. vom Gesamtstickstoff		
		vor der Keimung	nach der Keimung	Abnahme
Erbsen	4,13	86,44	60,18	26,26
Bohnen	5,14	87,94	67,04	20,90
Lupinen	7,59	83,92	54,51	29,41
Roggen	1,88	77,13	66,26	20,87
Hafer	1,84	89,67	71,99	17,68
Gerste	1,93	88,08	72,37	15,71
Weizen	2,27	86,79	76,56	10,23

Während nach L. Brasse¹⁾ ungekochte Stärke durch käufliche Malzdiastase nicht geändert wird, führt sie die aus gekeimter Gerste und verschiedenen Blättern nach dem Dubrunfaut'schen Verfahren abgeschiedene Diastase bei 34 bei 42° in Glykose über. Dextrin ist dabei nicht nachweisbar. Um diese Diastase zu erhalten, durch welche anscheinend die Stärke während der Keimung in Glykose verwandelt wird, werden die Pflanzentheile mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug wird mit 1,5 Th. Alkohol versetzt, filtrirt, nochmals mit soviel Alkohol versetzt und die ausgeschiedene Diastase abfiltrirt.

Zur Abscheidung von Pepton aus Gerste und Malz werden diese nach F. Szymanski²⁾ mit kaltem Wasser ausgezogen, die durch Erhitzen auf einem Dampfbade von dem grössten Theile des coagulirbaren Eiweisskörpers befreiten Auszüge nach der Neutralisation mit sehr verdünnter Natronlauge eingeeengt und mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction und mit so viel Kochsalz in Substanz versetzt, bis nach wiederholtem und kräftigem Schütteln ein Theil des Salzes ungelöst blieb. Das Filtrat wird mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, der Niederschlag mit heissem, Schwefelsäure haltigem Wasser ausgewaschen und mit Barytwasser unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade zerlegt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von den auskrystallisirten Salzen abgegossen und von dem Barytüberschusse durch verdünnte Schwefelsäure befreit; dann wird sie mit Bleioxydhydrat in der Kälte behandelt und nach der Entfernung des Bleiüberschusses durch verdünnte Schwefelsäure unter Zusatz von einigen Krystallen Salicylsäure dialysirt. Sobald der Aschengehalt der Flüssigkeit sich nicht mehr erheblich vermindert, wird filtrirt, zum Syrup eingedampft und in Alkohol gegossen. Das gefällte Pepton wird mit absolutem Alkohol gerieben und über Schwefelsäure getrocknet. Entgegen den Angaben von Griessmayer (vgl. J. 1877. 778) gleicht es in jeder Beziehung dem Fibrinpepton.

1) Compt. rend. 100 S. 454.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 492.

Weitere Versuche ergaben, dass in neutraler wässriger Lösung weder das Fibrinpepton, noch das Malzpepton durch Kupferoxydhydrat gefällt wird, dass sie im Gegentheile das Kupferoxydhydrat zu lösen vermögen und dass sie mittels dieses Reagens von den Eiweissstoffen getrennt werden können. Malz- bezieh. Würzepepton stimmte in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem Fibrinpepton überein.

C. h. C a b a n i s¹⁾ verarbeitete Gerste von Laupheim (I), bayrische (II) und ungarische Gerste (III):

	I	II	III
100 Kilogrm. Gerste kosteten	15,0	17,4	19,0 Mark
1 Hektoliter Gerste wog	61,5	64,3	67,7 Kilogrm.
1 Hektoliter Malz wog	47,1	49,5	52,1 Kilogrm.
Ausbeute	76,6	77,0	76,9 Proc.
985 Kilogrm. Malz gaben Würze von 13,7° Ball.	41,6	44,0	46,3 Hektoliter
Malzkosten	192,9	222,5	243,4 Mark.

Bei gleichmässigem Verlaufe im Sud- und Gährprocesse sind demnach die schweren Gerstensorten vorzuziehen.

Bei der Kühl- und Lüftungsvorrichtung für Mälzereien von L. Koppel in Dresden (*D. R. P. Nr. 30 117) soll auf der einen Seite des zu kühlenden Raumes Luft durch einen mit Lockfeuer versehenen Schornstein abgesaugt, die auf der anderen Seite eintretende Luft aber durch Wasser abgekühlt werden. Der verwendete Kühlapparat besteht aus einem gusseisernen Rahmen, welcher auf Winkeleisen gewellte Bleche trägt. Die Luft wird dem fließenden Wasser entgegen geführt.

J. N. Galland in Paris (*D. R. P. Nr. 32 620) verwendet bei seiner pneumatischen Mälzerei zur Anfeuchtung der Luft einen Thurm, welcher auf Rosten *b* und *c* (Fig. 239 S. 814) Koksfüllung enthält. Die vorher erwärmte Luft tritt durch das Rohr *a* ein, steigt dem niederrieselnden Wasser entgegen durch die Koksschicht aufwärts und geht durch die Rohrleitung *C* in die das Getreide enthaltenden Behälter *A* und *E*. — Das erforderliche Wasser wird durch einen Hahn *J* in den Behälter *w* gelassen, fließt durch den Ueberlauf *g* zu dem Regenapparate *r* und dann nach unten. Um das Wasser nochmals zu verwenden, hebt man es mittels der Pumpe *H* unter das Filter *k*, durch welches es nach dem Behälter *w* aufsteigt. — Auf dem Einweichbottiche *A* befindet sich ein Siebboden *d*₁. Das zu mälzende Getreide wird in diesem Bottiche 48 bis 60 Stunden in Wasser geweicht. Wird das Wasser aus diesem Bottiche entfernt, so beginnen bald nachher die Körner aufzubrechen. Entgegen gesetzt dem bisherigen Verfahren lässt man dieselben 2 bis 3 Tage ruhig liegen und verschliesst während dieser Zeit den Einweichbottich luftdicht mit einer Platte. Um die sich entwickelnde Wärme zu beseitigen, führt man den Körnern frische Luft durch das Rohr *B* zu, welche durch das Rohr *D* entweicht. — Das gekeimte Getreide fällt durch Trichter *t* und

1) Schwäbischer Bierbrauer 1885 S. 187.

Oeffnung *o* in die Trommel *E* (Fig. 240). Diese besteht aus einem an beiden Enden geschlossenen Blechcylinder. Die Scheidewand *s* ist mit Oeffnungen *d* versehen, mit welchen die aus Siebblech hergestellten Kanäle *e* verbunden sind. Die bei *I* eintretende Luft gelangt von der Vorkammer *N* aus in die Kanäle *E*, durchdringt das Getreide und wird durch das mittlere Siebrohr *F* und die Hauptleitung *S* abgesaugt. Die

Fig. 239.

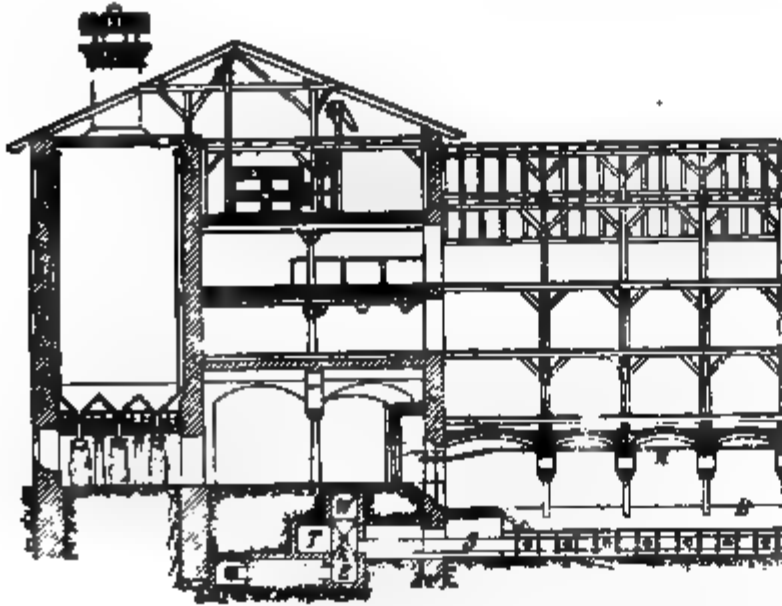
Fig. 240.

Trommel dreht sich beständig auf den Rollen *G*. Die Bewegung selbst kann auf verschiedene Weise erzielt werden, z. B. wie in Fig. 239 durch eine Schraube ohne Ende *V*, welche in einen Zahnkranz eingreift. Während der nächsten 4 Tage nach dem Einbringen in die Trommel *E* wird den Körnern frische und feuchte Luft durch das Rohr *P*, welches mit dem Koksthurme in Verbindung steht, aus diesem zugeführt. Sobald das Keimen sich verlangsamt, gibt man ungefähr 2 Tage lang den Körnern eine geeignete Mischung von frischer, feuchter und warmer, trockener Luft; diese letztere kommt durch eine Oeffnung der Rohrleitung *P* aus einer Warmluftkammer. Um die Bestandtheile der gekeimten Körner zu trocknen, muss man dieselben mit durch Wasser gesättigter heisser Luft erwärmen, ohne die Temperatur von 45 bis 50° zu überschreiten, was den Anfang der Zuckerbildung der Stärkemehl haltigen Bestandtheile des Getreides veranlasst. Zu diesem Zwecke lässt man in die

Trommel *E* nur Luft aus der Warmluftkammer ein und bläst durch den Hahn an dem Kreuzstücke *L* eine genügende Menge Dampf ein, um die warme Luft bis zu der Temperatur zu sättigen, welche man in der Kammer *N* wünscht. Man lässt dann trockene Luft von 50° hindurchziehen und steigert die Temperatur allmählich, bis das Malz fertig ist.

Bei der von J. Schilcher in Graz (*D. R. P. Nr. 33 131) in Vorschlag gebrachten Anlage zur pneumatischen Mälzerei werden aus mit Cement verputzten Mauerwerken Keimbecken *B* (Fig. 241 bis 243)

Fig. 241.



hergestellt und dieselben durch niedere Querwände *a* in Abtheilungen *d* geschieden, welche Siebböden *b* erhalten. Die Horden sind lackirt und können zur leichten Reinigung abgehoben werden. Jede Abtheilung *d* steht durch Rohr *c* mit dem Hauptthonrohre *S* in Verbindung. Dasselbe mündet in einen Kreuzungs-

Fig. 241 a.



Fig. 242.

Fig. 243.



kanal und kann je nach der Stellung der Klappe k (Fig. 241) mit dem zu den Gebläsen H führenden Kanale E oder dem zum Wasserthurme führenden Kanale W verbunden werden. Die oberhalb des Malzgutes in die Keimtenne mündenden Kanäle T (Fig. 242) stehen je nach Stellung der Klappe k mit dem Kanale E , also dem Luftsauger, oder mit dem Kanale W , also dem Luftreiniger, in Verbindung. Durch diese Klappenanordnung ist es ermöglicht, die Luft je nach der Stellung der Klappe von oben nach unten oder umgekehrt durch das Malzgut zu führen. — In der gezeichneten Stellung saugen die Gebläse H die durch den Kanal W aus dem Luftreinigungsapparate kommende Luft durch die Klappe k , die Kanäle T in den Tennenraum, von hier durch das Malzgut von oben nach unten durch Rohr S nach dem Kreuzungskanale durch die Klappe in den Kanal E . Die verbrauchte Luft wird durch H ins Freie befördert. Wird die Klappe k in die punktirte Lage gebracht, so nimmt die Luft den Weg von W durch k nach S , von hier durch das Malzgut von unten nach oben in den Tennenraum, von diesem durch T , Klappe k nach Kanal E , somit zu den Luftsaugern H und ins Freie. Der Ablauf des Wassers durch den Hauptkanal, in welchem das Saugrohr S liegt, wird gegen das Eindringen der äusseren Luft durch einen Wasserverschluss u (Fig. 241) versichert. — Die Fensterrahmen der Tenne sind von Eisen, in welche doppelte Scheiben, davon die inneren von starkem violettem Glase, eingekittet sind. Die Eintrittsthür ist innen von Eisen, aussen von Holz, um einem Schwinden vorzubeugen, und an den Aufschlagsstellen mit Kautschuk abgedichtet. Den Auswurf des fertigen Grünmalzes bezieh. des Schwelkmalzes bilden zwei mit dem doppelschaligen Aufzuge Z verbundene eiserne Sturzkästen, welche oben mit der Sohle der Tenne abschliessen und in der Tenne durch Schieber, aussen durch selbstthätig schliessende Fallthüren, deren Aufschlagraänder mit Kautschuk abgedichtet sind, schliessbar und derart gestellt sind, dass der Inhalt je eines Sturzkastens in den darunter gestellten Kippwagen fällt und dieser durch den Aufzug sofort nach der Darre gelangt. — An einer Stelle im Gewölbe, dem Auswurfe gegenüber, ragt ein Rohr n (Fig. 241) mit einer durchlochten Drosselkappe, an welches ein zweites Rohr aufgeschoben werden kann, in die Tenne und stellt den Auslauf des Nachweichstockes N dar, in welchen die geweichte Gerste aus den Weichstöcken abgestürzt und bis zur Füllung der ersten Keimabtheilung aufbewahrt wird. Das anzusteckende Rohr wird nach jener Keimabtheilung gerichtet, welche gefüllt werden soll. Mitten durch die Längsachse der Tenne geht ein Wasserleitungsrohr zur bequemen Reinigung der Tenne, dann eine Wasserrinne, über welche ein Luftleitungsrohr R , das mit einer Luftpumpe P in Verbindung steht und für jede Keimabtheilung mit einem in Fig. 247 skizzirten Nebelapparate versehen ist. — Der Apparat zur Befeuchtung, Kühlung und Reinigung der Luft besteht aus einem gemauerten, innen mit Cement geglätteten Thurme, in welchem mehrere gelochte Zinkbleche derart liegen, dass drei Seiten an die Wand stossen, die vierte jedoch abwechselnd auf den Schmalseiten von der Wand absteht, wie

Fig. 244 zeigt, so dass die zu reinigende, unten eintretende Luft gezwungen ist, auf ihrem Wege zu der oben im Thurme befindlichen Austrittsöffnung in Schlangenwindungen den von oben herabrieselnden Wasserregen zu durchstreichen, wobei eine Reinigung der Luft von den anhaftenden Staubtheilen u. dgl. bezieh. eine Kühlung und Befeuchtung erfolgt. Die gelochten Bleche *e* sind auf Trägern *f* derart gelegt, dass die Platten auf der Schmalseite des Thurmes abwechselnd von der Wand entfernt bleiben und so die Oeffnungen *g* frei lassen, durch welche die durch *L* eintretende Aussenluft von einer in die andere Abtheilung gelangt. Die Ränder der Zinkplatten *e* sind aufgebogen, so dass eine Art flacher Behälter gebildet wird, welche nach drei Seiten mit der Thurmwandung durch Einmauerung fest verbunden sind, wodurch keine Verschiebung der Bleche und somit auch kein Abblättern des Cementputzes und ein Eindringen des Wassers ins Mauerwerk stattfinden kann. Das durch Rohr *h* eintretende Wasser wird durch das Siebrohr *i* zerstäubt (vgl. Fig. 241a) und fällt als Regen theils durch die Siebe, theils über den Rand derselben nach unten. Durch zwischen den beiden Thürmen I und II (Fig. 244 bis 246) liegende Schächte ist eine Verbindung derart hergestellt, dass die bei *L* oben eintretende Aussenluft im Schachte *y* niedersinkt, durch *L*₁ in den unteren Theil des Thurmes I eintritt, hier, den Wasserregen durchstreichend, hochsteigt, bei *L*₂ in den

Fig. 244.

Fig. 245.

Fig. 246.



Fig. 247



Schacht *y*₁ tritt, hier niedergeht, durch *L*₄ in den unteren Theil des Thurmes II eintritt, hier den Wasserregen nach oben durchstreichend, bei *L*₃ austritt und von hier durch Kanal *W* in gereinigtem Zustande der Malztenne zugeführt wird. — Der Nebelapparat (Fig. 247) besteht aus an das Rohr *R* geschraubten Düsen *p*, gegen welche unter einem passenden Winkel die Düsen *q* so eingestellt sind, dass ein den Düsen *p* entströmender Luftstrom über die Düsen *q* wegstreicht und in Folge dessen durch letztere Wasser aus der Rinne *D* angesaugt wird, wenn die mit *q* in Verbindung stehenden Röhrchen in das Wasser eingelegt werden. Das Rohr *R* steht mit einer Luftpumpe in Verbindung, welche die aus

dem Kanale *W* entnommene gereinigte Luft mit einer Spannung von etwa 3 Atm. durch die Düsen *p* austreibt. Das in feinen Tröpfchen aus den Düsen *q* austretende Wasser wird durch den Luftstrom in Nebelform über die Keimabtheilungen hinweggetragen und durch das Keimgut mit der Luft gleichzeitig durchgesaugt. — Der Schwelk- oder Vordarr-apparat wird dadurch gebildet, dass dasjenige Keimbett, in welchem das Grünmalz schon darrreif ist, von den übrigen Abtheilungen durch einen bezieh. zwei Blechschieber *r* (Fig. 248 u. 249) getrennt wird, auf dessen Rande, wie auch auf der Brüstung des Keimbeckens, eine eiserne, mit an den Rändern eingelegtem Filze abgedichtete Verschlussglocke *V* aufsitzt, welche durch einen kleinen Flaschenzug leicht aufgehoben und herabgelassen werden kann. Diese Glocke steht durch ein bewegliches

Fig. 248.

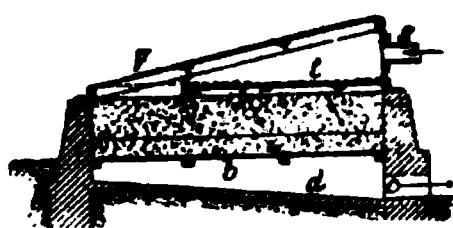
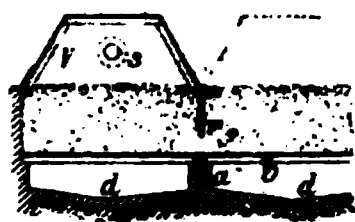


Fig. 249.



Rohr *s* mit einem ausserhalb der Tenne stehenden Heizapparate derart in Verbindung, dass die erhitzte Luft in die Glocke eintritt, sobald aus der mit der Glocke geschlossenen Abtheilung die Luft unterhalb des Keimbodens durch Rohr *c* abgesaugt wird. Wird die Luft durch das Malz umgekehrt von unten nach oben gesaugt, so bleibt für diese Zeit und für die Schwelkfächer die Verbindung gegen das Saugrohr *S* (Fig. 241 u. 243) geschlossen. In das Innere der Verschlussglocke ragt eine Zunge *t*, damit die eintretende Luft zuerst zu der von der Saugstelle entferntesten Stelle gelangt, um sich gleichmässig im Malzgute zu vertheilen. Die in die Glocke tretende Luft soll nicht wärmer sein als 30°. — Vorausgesetzt, die Abtheilungen von Nr. 1 bis Nr. 20 wären mit Keimgut gefüllt. Es wird nun die Glocke *V* von Nr. 20 gehoben, das Schwelkmalz auf die Sohle zur Entleerung durch die Sturzkästen ausgeworfen, dann der freie Keimboden gut abgekehrt, der Blechschieber *r* gehoben, der Inhalt von Nr. 19 auf Nr. 20 mit Heugabel und Schaufel geworfen, der Schieber *r* niedergelassen, der freie Keimboden wieder nachgekehrt, dann Nr. 18 auf Nr. 19 gebracht u. s. w., bis dadurch Nr. 1 leer wird, in welche Abtheilung vom Nachweichstock *N* gequellte Gerste abgelassen wird. Alle 2 Stunden wird Luft durch jede Abtheilung der Reihe nach von oben nach unten gesaugt, ferner wird in jeder Abtheilung, sobald das in dem Keimgute steckende Thermometer die für jede Abtheilung vorgeschriebene Höchsttemperatur anzeigt, so lange Luft durchgesaugt, bis dasselbe auf die Mindesttemperaturanzeige zurückgefallen ist. Bei sehr hoch aufgetragenen Haufen, 1 Meter und darüber, können die unteren Schichten bedeutend wärmer als die oberen werden und ist es dann nöthig, abwechselnd einmal die Lüftung von oben nach unten,

das andere Mal von unten nach oben durch einfaches Umlegen der Kreuzkanalklappe *k* in die punktirte Stellung vorzunehmen, wie dies oben erläutert wurde; diesfalls wird sich die Temperatur rasch ausgleichen. — Je nach Bedarf setzt man aber, jedesmal während der Lüftung einer Abtheilung, den für dieselbe gehörigen Wassernebelerzeuger in Thätigkeit, wodurch dem Keimgute mindestens so viel Feuchtigkeit wieder zugeführt wird, als durch die Lüftung sonst entzogen würde. Dabei sieht man auf ein in der Mitte der Tenne hängendes Thermometer und regelt den Zulauf des warmen Wassers im Winter, des kalten Wassers im Sommer zu dem Wasserthurme so, dass die Tenne die vorgeschriebene Temperatur hat. — Für das auf beschriebene Weise erzeugte Malz ist eine sorgfältige Vortrocknung unerlässlich, weshalb die hier angewendete Trocknung vortheilhaft ist, um aus der pneumatischen Malztenne ein Produkt fertig zu liefern, welches auf jeder gewöhnlichen Darre ohne besondere Schwelkvorrichtung abgedarrt werden kann (vgl. J. 1884. 968).

Weniger empfehlenswerth erscheint das mechanische Malzbereitungsverfahren von A. Behr in Cöthen (*D. R. P. Nr. 32 106).

Nach Beobachtungen von O. Göger¹⁾ über die Temperaturen der keimenden Gerste auf der Wachstenne soll bei 9 bis 11° Tennentemperatur die des Junghaufens 15 bis 16°, höchstens 19° betragen, d. h. bei Führung auf kalten Schweiss. Bei Cementpflaster soll man den Haufen nur 1 bis 2° niedriger führen als bei Ziegelpflaster.

Malz aus Gerste des Jahres 1884 gibt leicht kleistertrübe Biere, nach M. Delbrück²⁾ wegen ungewohnt hohem Stärkegehalte und gleichzeitigem Mindergehalte an Diastase. Es empfiehlt sich, die Keimung nicht zu früh zu unterbrechen und nicht zu heiss zu maischen.

Nach C. Lintnersen.³⁾ wird nicht in allen Mälzereien derselbe Grad von Weichreife angewendet, da durch einen höheren Weichgrad auch ein etwas grösserer Verlust an nützlichen Bestandtheilen der Gerstetrockensubstanz eintritt. Je geringer aber der Wassergehalt des Grünmalzes ist, um so rascher wird unter sonst gleichen Umständen das Austrocknen auf der oberen Darre vor sich gehen und auch um so geringer wird der Wassergehalt des Malzes sein, wenn dasselbe auf die untere Darre gebracht wird. Auf die Weise erhält man leicht ein liches Malz, unbedeutend süss und nahezu ohne Aroma. Ist aber dagegen der Wasserrest in dem auf die obere Darre gegebenen Grünmalze noch ein verhältnissmässig hoher, so muss die Austrocknung desselben langsamer ausgeführt werden und dürfte ausserdem das Trockenmalz noch mit einem etwas höheren Wassergehalte auf die untere Darre gelangen. Dieser Wasserrest im Grünmalze auf der oberen und derselbe auch im Trockenmalze auf der unteren Darre sind aber zu berücksichtigen, wenn nicht ein liches, sondern ein mehr oder weniger dunkles und jedenfalls

1) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1885 S. 413.

2) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 315.

3) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 468.

ein süßes Darrmalz mit deutlichem Malzaroma erhalten werden soll. Wird ein Grünmalz auf der oberen Darre mit genügendem Wasserrest in einer ziemlich hohen Schicht langsam ausgetrocknet, so sterben zwar auch hier die Keime bald ab; wegen der grossen Feuchtigkeit im Malze geht aber der diastatische Process in demselben noch eine Zeit lang fort und, da der dabei erzeugte Zucker nicht mehr verbraucht wird, so bleibt derselbe im Malze und es entsteht ein süßes Malz. Ein gewisser Zucker-gehalt mit einer geringen Wassermenge – etwa dem Wassergehalte der lufttrockenen Gerste 12 bis 14 Proc. entsprechend — geben auf der unteren Darre das süße und aromatische Malz für bayerische Biere.

G. Behrend in Hamburg (*D. R. P. Nr. 30 203) will das Malz in einem Vacuumapparate trocknen und dann darren.

A. Steinecker in Freising (*D. R. P. Nr. 27 955 u. 28 827) lässt bei Doppeldarren die Rauchgase schon unterhalb des Gewölbes durch die liegenden Blechrohre *r* (Fig. 250 u. 251) in den Darraum eintreten, führt die Luft in ein- oder zweimaligem Umgange herum und

Fig. 250.

Fig. 251.

erst dann in das senkrechte Rauchrohr *k*. Hierdurch werden die abziehenden Rauchgase besser ausgenutzt und die Luft unter dem Gewölbe wird erwärmt, nachdem sie durch Aufnahme von Wasser aus dem Grünmalze ziemlich kühl geworden ist. Diese vorgewärmte Luft steigt leichter und rascher unter weiterer Erwärmung am senkrechten Rohre *k* durch den Dunstkamin, was

besonders an schwülen und stillen Tagen für Malzdarren wichtig ist. Die Rauchgase können auch in der Weise abgeführt werden, dass dieselben, mit dem Dunste vermischt, bei unterbrochenem Rohre durch den Dunstkamin steigen. Damit die durch Rohre *z* zugeführte Frischluft mehr Wasser aufnimmt, legt man unter der obersten Horde und unter den Luftzuführungsrohren *z* weitere Heizröhren an,

aber etwas dichter als jene unter dem Gewölbe. Diese Rohre *s* erwärmen das Luftgemisch von frischer und von der durch die untere Horde aufsteigenden Luft. Soll keine Erwärmung stattfinden, so können die Rauchgase durch Umstellung der Klappe *o* unmittelbar in die obersten Heizrohre gelassen werden. Die in der Mauer steckenden Rohre *n* von quadratischem Querschnitte sind doppelwandig, um dort möglichst Abkühlung zu verhüten (vgl. J. 1884. 970).

A. S. Tomkins, F. M. Courage und F. A. Cracknall in London (*D. R. P. Nr. 29 292) legen bei der Heizungsanlage für Malzdarren unten am Ofen den Feuerherd, von welchem die Verbrennungsprodukte durch Kanäle hin- und hergeleitet werden, bis sie von den 4 Ecken des Gebäudes aus in Kanäle gelangen, um vom mittleren Rohre aus durch Züge zum Schornsteine zu entweichen ¹⁾.

Für die Ausfuhr bestimmtes Malz muss nach H. B ü c h n e r ²⁾ nicht nur eine schöne Auflösung zeigen, sondern auch eine weisse Farbe haben. Der Mälzer muss daher eine gleichmässig helle Gerste verwenden, ausserdem aber auch eine Koksdarre. Dieselbe besteht wesentlich aus einem oben offenen gemauerten Cylinder, so dass während des Darrens sämtliche Verbrennungsgase in die Sau ausströmen, von dort durch eingeführte kalte Luftzüge in die Höhe durch die Horden und das darauf befindliche Malz in den Dunstkamin und von da ins Freie getrieben werden. Das auf solchen Darren erzeugte Malz soll blendend weiss sein, in Folge des Vorhandenseins von Schwefligsäure in den Verbrennungsgasen. Statt dessen kann man auch unter der ersten Horde Schwefel verbrennen. Malz, welches auf Koks Darren erzeugt oder sehr stark geschwefelt wurde, hat nie ein solches gutes Aroma als ein gewöhnliches; es besitzt immer einen mehr oder minder starken, stechenden Geruch, welcher noch mehr hervortritt, wenn man solches Malz in der hohlen Hand anhaucht. Es ist ein stark geschwefeltes Malz für deutsche Biere nicht geeignet, während gelindes Schwefeln von keinem Nachtheile, vielmehr im Frühjahre, wo sich leicht Schimmelbildung einstellt, sogar zu empfehlen ist, weil durch das Schwefeln der Schimmel vernichtet wird.

Zur Feststellung des Einflusses der Darrtemperatur und des Luftzuges auf die Beschaffenheit des Malzes hat Balke ³⁾ drei aus derselben Gerste hergestellte Malze untersucht, welche jedoch auf der Darre verschieden behandelt waren (s. Tabelle S. 822).

Beim Verarbeiten des Malzes I lief die Würze trübe und gab mangelhafte Vergährung. Ob ausser der verschiedenen Temperatur auch der Luftzug auf die verzuckernde Kraft des Malzes gewirkt hat, ist noch festzustellen.

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 255 S. *476.

2) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1885 S. 430.

3) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 16.

	I Proc.	II Proc.	III Proc.
Wassergehalt	3,18	4,45	7,38
Trockensubstanz	96,82	95,55	92,62
Extract im lufttrockenen Malze .	72,52	76,04	74,64
Extract in der Trockensubstanz .	74,90	79,58	80,60
Im Extracte:			
Maltose	62,20	65,52	65,0
Maltose : Nichtmaltose	1 : 0,60	1 : 0,526	1 : 0,538
Die Würze lief	goldgelb, trüb	gelb, klar	hellgelb opalisirend
Versückerungsdauer Minuten . .	55	40	22

Beim Darren des Malzes I zeigte das Thermometer über der Horde im äusseren Darrraume 81° beim Abdarren, während im Malze 110° angezeigt wurden und das Thermometer in der Sau 134° zeigte. Die Züge der Darre wurden vor dem Abdarren $\frac{1}{2}$ Stunde lang ganz geschlossen. Die Probe II wurde mit 70° in der unteren Darre abgedarrt. Die Temperatur im Malze war 100°, in der Sau 110°. Die Züge waren nur halb geschlossen. Die Probe III wurde abgedarrt mit 69°, die Temperatur im Malze war 81°, in der Sau 89°. Die Züge waren während des Darrprocesses gänzlich geöffnet.

Ueber den Einfluss der Lagerzeit auf das Malz liegen Erfahrungen vor, welche dahin gehen, dass sich 2 bis 3 Monate altes Malz weit besser verarbeiten lässt als frisches ¹⁾. Ferner hat Balke ²⁾ beobachtet, dass Malz beim Lagern Kohlensäure entwickelt. Dieselben Beobachtungen wurden von K. Lintner und L. Aubry gemacht ³⁾.

Nach weiteren Mittheilungen von Aubry ⁴⁾ hat man sich beim frischen Malze immer über zu festes Zusammenlegen der Treber zu beklagen, was auf eine grössere Zerreiblichkeit der sehr trockenen Hülsen zurückzuführen ist, wodurch auch diese beim Schroten feiner vertheilt werden und der Malzteig dann nicht so viele Kanäle für den Durchgang der Würze enthalten kann, wie sie durch das Zwischenlagern gröberer Hülsentheile sonst entstehen. Haben die Malzkörner einmal etwas Wasser beim Lagern aus der Luft aufgenommen, dann verlieren die Hülsen auch ihre grosse Sprödigkeit und das Abläutern geht bald wieder leichter vor sich. Andere beim Maischen von frischem Malze auftretende Abweichungen sind, dass die Würze gewöhnlich nicht klar läuft, der Bruch im Hopfenkessel nicht so schnell und gut erfolgt, die Gährungen träge werden und das Absetzen der Hefe schwierig von statten geht u. s. w. Nach einigem Lagern verschwinden die aussergewöhnlichen Erscheinungen bei einem guten Malze von selbst und es geht wieder alles regelmässig beim Sud- und Gährprocesse vor sich. — Verschiedene Malz-

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 351.

2) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 219.

3) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 153.

4) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 261.

proben frisch und nach 4monatlichem Lagern in Glasflaschen untersucht ergaben :

Gerstensorte	Procent der Malztrockensubstanz, gelöst in der Würze									
	Frisches Malz					Nach 4 Monaten				
	Extract Balling	Stickstoff	Protein- stoffe	Asche	Zucker	Extract Balling	Stickstoff	Protein- stoffe	Asche	Zucker
Ungarische . .	77,89	0,757	4,73	1,29	34,22	67,08	0,6656	4,18	1,36	32,81
Slovakische . .	79,91	0,763	4,77	1,24	35,35	74,99	0,6608	4,13	1,26	32,82
Regensburger . .	76,05	0,822	5,14	1,39	37,71	76,27	0,7648	4,78	1,39	34,61
Böhmische . . .	77,47	0,753	4,71	1,24	38,09	78,16	0,6352	3,97	1,16	34,84
Fränkische . .	72,26	0,792	4,95	1,199	37,58	77,29	0,784	4,90	1,20	37,73
Saal	78,61	0,771	4,82	1,28	38,07	77,95	0,7376	4,61	1,26	38,05
Mährische . . .	78,73	0,758	4,74	—	36,37	76,58	0,7792	4,87	1,20	35,21
Schwedische . .	65,05	0,590	3,69	1,13	31,17	69,13	0,5968	3,73	1,14	31,26

Zwei weitere (lichte) Malze waren nach der ersten Untersuchung im Laboratorium in Säcken neben einander liegen geblieben und später wieder untersucht :

		Malz aus Saatgerste		Malz aus ungar. Gerste	
		3 Wochen	11 Wochen	6 Wochen	10 Wochen
		alt	alt	alt	alt
Procent der Malztrockensubstanz in der Würze	Extract	77.60	77.84	75.68	76,53
	Zucker (als Dextrose) . . .	41,93	31,05	31,56	36,51
	Proteinstoffe . .	4,29	4,38	3,08	3,31

Bei dem Malze aus ungarischer Gerste war demnach, unter den gleichen Lagerbedingungen eine an Zucker reichere Würze erhalten worden und zugleich wurden auch mehr Stickstoff haltige Bestandtheile an die Würze abgegeben. Diese Beobachtung wurde später bei verschiedenen Malzen wiederholt gemacht und scheint demnach beim Lagern das Malz unter Umständen sogar eine bessere Auflösung zu bekommen. — Folgende Versuche sollten zeigen, ob ein etwas höherer Wassergehalt eines Schwelkmalzes an den Veränderungen beim Lagern sich betheiligt und ob dieselben bei Ausschluss des Sauerstoffes der Luft sich anders gestalten. Schwelkmalz von der oberen Horde mit 9,56 Proc. Wasser wurde sogleich untersucht und von demselben 3 Flaschen aus farblosem Glase mit eingeriebenen Stöpseln angefüllt, wovon eine Flasche am gewöhnlichen Tageslichte und eine andere Flasche im Dunkeln aufbewahrt wurde, während in der 3. Flasche die das Malz umgebende Luft durch Kohlensäure verdrängt und die Flasche gut verschlossen wurde. Nach 2 Monaten wurden die Proben wieder untersucht. 100 Gewichtstheile Malztrockensubstanz gaben an die Würze ab :

	Frisch	Nach 2 Monaten		
		am Licht	im Dunkeln	in Kohlensäure
Extract	73,21	71,83	70,48	69,11
Zucker (Dextrose)	36,45	36,38	38,08	33,02
Proteinstoffe	4,61	4,04	4,04	4,36

Sämmtliche Proben hatten demnach eine Extractverminderung erfahren. Am wenigsten Extract hatte das in Kohlensäure aufbewahrte Malz gegeben, obwohl bei demselben eine geringere Menge von Stickstoff haltigen Bestandtheilen unlöslich geworden ist. — Bei allen Untersuchungen von frischem und gelagertem Malz zeigt sich, dass das Malz durch das Lagern eine Veränderung erleidet, welche auf die Löslichkeit der Extract bildenden Bestandtheile und auf den Gehalt des beim Maischversuche erhaltenen Extractes an Zucker und Stickstoff haltigen Bestandtheilen wirkt. Die Veränderungen können entweder einer sich fortsetzenden Löslichmachung oder Nachlösung entsprechen und es kann ein Malz nach dem Lagern mehr Extract liefern und auch der Zuckergehalt des Extractes kann höher werden, oder es nimmt die Extractausbeute mit dem Alter des Malzes ab und zugleich auch die verzuckernde Kraft. Damit konnte auch eine Zu- oder Abnahme der Löslichkeit der Stickstoff haltigen Bestandtheile des Malzes festgestellt werden. Die Verschiedenheit in der Wirkung der Lagerung lässt es als sehr wahrscheinlich erscheinen, dass nicht nur die äusseren Einflüsse, wie Feuchtigkeit, Luftwechsel u. s. w., die Veränderungen bedingen und unterstützen, sondern dass die Beschaffenheit des Malzkörpers, die Art der Mälzung, ja vielleicht schon die ursprüngliche Gerste dafür maassgebend sind.

A. Belohoubek¹⁾ bespricht die physikalische Untersuchung des Darrmalzes. Man theilt 400 bis 500 Malzkörner, stellt die Beschaffenheit des Bruches fest, prüft dann auch die Beschaffenheit jener Malzkornhälften, in denen der Embryo nicht vorkommt, denn diese sind bei schlechter Arbeit immer hart. Gleichzeitig übersehe man nicht die Farbe des Malzkornbruches, da derselbe immer weiss und nie gelb bis braungelb gefärbt sein darf, weil im letzteren Falle das Darren ungleichförmig und unvorsichtig vorgenommen wurde oder möglicherweise auf einer fehlerhaft construirten Darre stattfand. Endlich findet man in jedem Malze, auch wenn es noch so gut entkeimt und geputzt wurde, Reste von Malzkeimen entweder lose im selben eingestreut oder in Bruchstücken, welche noch mit dem betreffenden Malzkorne in Verbindung sind. Diese Bruchstücke müssen immer eine blassgelbe Farbe aufweisen; sind sie dagegen bräunlich bis braun gefärbt, so war die Abdarrtemperatur entweder eine zu hohe oder es war der Verlauf des Darrprocesses ein unregelmässiger. In beiden Fällen kann man den

1) Populäre Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1885 S. 414.

Schluss ziehen, dass das Malz eine Einbusse an seiner diastatischen Wirkung erlitten hat. Da die Malzkeime gegen höhere Temperaturen in der Farbe sehr empfindlich sind, so ist dieses Merkmal (die braune Färbung der Wurzelkeime) mit ein ganz zuverlässiges Kriterium des Darrens. Zur Prüfung auf den Geruch des Malzes haucht man die Probe an. Oder man füllt ein weithalsiges Präparatenglas mit dem zu prüfenden Malze zur Hälfte an, verschliesst es mit einem Glasstöpsel, schüttelt von Zeit zu Zeit und prüft nach 1 bis 2 Stunden den Geruch. Der Geschmack des Malzes kann roh sein, was namentlich beim Malze, was älter als ein Jahr ist oder unzweckmässig aufbewahrt wurde, häufig anzutreffen ist; er ist schwach süß und mehlig bei gutem Malz, das auf der Tenne kalt geführt und vorsichtig abgedarrt worden war und er ist stark süß bei einem Malze, das auf der Tenne in hohen Haufen und warm geführt, und auf der Darre rasch und bei höherer Temperatur abgedarrt wurde. Ausserdem kann noch ein säuerlicher, dumpfiger, schimmeliger Geschmack bei einem Malze vorkommen und zwar dann, wenn entweder Fehler in der Leitung des Keimprocesses stattfanden oder wenn es unvollkommen abgedarrt wurde, oder wenn eine Verfeuchtung (durch Regen- oder Schneewasser) der Darrmalzvorräthe auf dem Malzboden stattfand. Malz, welches bei sehr hoher Temperatur, d. i. bei 90 bis 100°, abgedarrt wurde, schmeckt ähnlich wie frisch gebackenes Brot und besitzt nicht selten einen brenzlichen Beigeschmack. — Weiter widme man seine Aufmerksamkeit auch der Form des Malzkornes und der Beschaffenheit seiner Spelzen. Ein sorgfältig erzeugtes Malz besteht aus vollen, prallen Körnern, deren Spelzen auf der Rückseite in der Regel frei von Falten und Furchen sind, während lang ausgewachsenes und rasch abgedarrtes Malz zusammengeschrumpfte und mit Längsfalten und Furchen versehene Körner besitzt. Endlich prüfe man jedes Malz auch auf seinen Glanz (es kann glänzend, schwach glänzend und matt sein) und auf den Umstand, ob es beim Ausschütten staubt oder nicht.

Um die diastatische Wirkung von Malzauszügen zu messen, hat C. J. Lintner¹⁾ das Verfahren von Kjeldahl dahin vereinfacht, dass er bei Herstellung der Versuchslösung die Verflüssigung der Stärke durch verdünnte Säure ausführt. — Es werden 2 Grm. lufttrockene Stärke mit 10 Kubikcentim. einer 0,1procentigen Salzsäure und 60 Kubikcentim. Wasser in verschlossener Flasche 30 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird die Salzsäure durch Natronlauge genau neutralisirt und die Lösung zu 100 Kubikcentim. aufgefüllt. Zur Herstellung des Malzauszuges werden 25 Grm. Malz fein gemahlen bez. gequetscht mit 500 Kubikcentim. Wasser 6 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und dann wird filtrirt. — Zur Ausführung der Bestimmung bringt man in 10 Reagirröhrchen von mindestens 2 Centim. lichter Weite je 10 Kubikcentim. der Versuchsflüssigkeit und lässt aus einer 0,05 Kubikcentim. getheilten Bürette der Reihe nach 0,1,

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 281.

0,2 bis 1,0 Kubikcentim. des Malzauszuges fließen, bemerkt die Zeit, wenn alles zugegeben ist, führt durch Schütteln eine innige Mischung zwischen Diastase und Versuchsflüssigkeit her und lässt die Diastase genau 1 Stunde bei Zimmertemperatur von 17° wirken. Nach Ablauf dieser Zeit gibt man in jedes Röhrchen 5 Kubikcentim. Fehling'scher Lösung, führt durch Neigen und gelindes Schütteln die Vermischung derselben mit der Versuchsflüssigkeit herbei und setzt den Halter mit den Röhrchen 10 Minuten in kochendes Wasser. Je nach der Menge des vorhandenen Zuckers, welche wieder abhängig ist von der Menge der angewendeten Diastaselösung, werden verschiedene Mengen der Fehling'schen Lösung reducirt sein, so dass die über dem Kupferoxydul stehende Flüssigkeit, je nach der Menge der unveränderten Kupferlösung, blau mit abnehmender Stärke durch farblos bis braun erscheinen wird. Es werden sich in der Reihe zwei Röhrchen finden, wovon der Inhalt des einen schwach blau gefärbt ist, der des anderen farblos oder gelb erscheint. In dem einen Röhrchen ist dann ein geringer Ueberschuss an nicht reducirter Kupferlösung vorhanden, während in dem anderen eben alles Kupferoxyd durch den vorhandenen Zucker reducirt ist. — Bei Grünmalzuntersuchungen waren meist 0,1 bis 0,2 Kubikcentim. des Malzauszuges erforderlich, um 5 Kubikcentim. Fehling'scher Lösung zu reduciren. Dies gab Veranlassung, die diastatische Kraft gleich 100 zu setzen, wenn 0,1 Kubikcentim. des Auszuges von 25 Grm. Malztrockensubstanz mit 500 Kubikcentim. Wasser unter den angegebenen Bedingungen 5 Kubikcentim. Fehling'sche Lösung reduciren. Sind z. B. von Darmmalz 0,75 Kubikcentim. Auszug erforderlich, so ist die diastatische Kraft $100 : 7,5 = 13,3$. Von Grünmalz 9 Tage auf der Tenne waren 0,2 Kubikcentim. Auszug erforderlich, Wirkungswerth daher 50 oder auf Trockensubstanz berechnet 92 (vgl. J. 1884. 974).

F. Szymanski¹⁾ hat zur Gewinnung von Malzpepton Gerste und Malz mit kaltem Wasser ausgezogen, die durch Erhitzen auf dem Dampfbade ausgeschiedenen Eiweissstoffe abfiltrirt, die Lösungen nach der Neutralisation mit sehr verdünnter Natronlauge eingeeengt und mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction und mit so viel Kochsalz versetzt, bis nach wiederholtem kräftigem Schütteln ein Theil des Salzes ungelöst blieb. Das Filtrat wurde mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, der Niederschlag mit heissem, Schwefelsäure haltigem Wasser ausgewaschen und mit Barytwasser unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade zerlegt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von den auskrystallisirten Salzen abgegossen und von dem Barytüberschusse durch verdünnte Schwefelsäure befreit. Als sie dann mit basischem Bleiacetat einen Niederschlag gab, welcher auch organische Bestandtheile enthielt, und beim Eindampfen und Einäschern einen beträchtlichen Gehalt an Salzen zeigte, wurde sie mit Bleihydrat in der Kälte behandelt und nach der Entfernung des Bleiüberschusses durch verdünnte Schwefelsäure

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 32 S. 389.

unter Zusatz von einigen Krystallen Salicylsäure dialysirt. Sobald der Aschengehalt der Flüssigkeit sich nicht mehr erheblich verminderte, wurde die Dialyse, zumal da mit den Salzen auch etwas Pepton durch die Pergamenthaut hindurchging, unterbrochen, der Inhalt der Schläuche filtrirt, bis zur Syrupdicke eingedampft und in 96procentigen Alkohol gegossen. Der erhaltene Niederschlag glich in jeder Beziehung demjenigen, welchen man durch Fällung einer mässig concentrirten Fibrinpeptonlösung mit Alkohol bekommt. Gerste und Malz ergeben nur geringe Mengen von Pepton. Weitere Versuche ergaben, dass in neutraler wässeriger Lösung weder das Fibrinpepton, noch das Malzpepton durch Kupferoxydhydrat gefällt wird, dass sie im Gegentheile das Kupferoxydhydrat zu lösen vermögen und dass sie mittels dieses Reagens von Eiweisskörpern getrennt werden können. Malz- bezieh. Würzepepton stimmen in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem Fibrinpepton überein, da es namentlich die Biuretreaction mit diesem letzteren theilt, ebenso wie dieses optisch activ ist ($\alpha_D = -52,8^\circ$) und durch Natriumsulfat und Essigsäure nicht niedergeschlagen wird. Die abweichenden Angaben von Griessmayer sind daher nicht richtig.

Maltosesyrup. Die Société anonyme générale de Maltose in Brüssel (D. R. P. Nr 34 085) hat gefunden, dass die Verflüssigung der Stärke mit möglichst wenig Malz nur dann möglich ist, wenn man die Bicarbonate im Wasser zersetzt, wozu namentlich rohe Salzsäure verwendet werden soll. Die Erweichung des Stärke haltigen Getreides soll in der Luftleere geschehen. Um bei der Verzuckerung die Milchsäure- und Buttersäurebildung zu verhüten, soll die Maische möglichst bald filtrirt und mit 7 bis 29 Grm. Salzsäure auf 1 Hektoliter Flüssigkeit versetzt werden. — Zur Herstellung der sogen. Malzinfusion wird das Malz mit 2 bis 5 Th. vorher neutralisirten Wassers zu einem Breie gekocht (? Ref.) und während einiger Stunden bei einer Temperatur von etwa 30° in Maceration gebracht. Da der wirksame Theil des Kornes ausserordentlich löslich ist, so kann man den in Säcke gepackten Brei unter einer Presse auspressen und so den flüssigen Theil des Breies gewinnen. Der Rückstand wird dann ausgelaugt und die durch Druck ausgezogenen Flüssigkeiten filtrirt. — Zur Herstellung von Maltose aus reiner Stärke mischt man dieselbe mit 2 bis 12 Th. neutralisirtem Wasser und dem Auszuge von 5 bis 10 Proc. Malz. Das Gemenge wird in einem Behälter mit Rührwerk und doppeltem Boden gebracht, um die Lösung mit Dampf erwärmen zu können. Die Temperatur wird nur sehr langsam erhöht, damit sich die Lösung gleichmässig erwärmt. Auf diese Weise kann man die Temperatur bis auf 80° erhöhen, ohne dass der Brei irgend welche Veränderung erleidet. Die Erwärmung dauert ungefähr 1 Stunde. Der flüssige Stärkebrei wird hierauf in einen mit Rührwerk versehenen Druckkessel gebracht und in diesem etwa 30 Minuten lang unter ungefähr 1,5 Atm. gehalten. Man kühlt alsdann bis auf 48° ab. Der Kühlapparat ist ein einfacher Osmoseapparat, dessen Pergamentblätter durch dünne Kupferbleche ersetzt sind

und bei welchem das Kühlwasser von unten nach oben und die Lösung von oben nach unten fließt. Nachdem die Lösung bis auf 48° abgekühlt ist, setzt man, je nachdem eine schnellere oder langsamere Bildung von Zucker, Syrup oder Melasse erwünscht ist, 5 bis 20 Proc. Malzauszug hinzu.

Um eine schnelle und vortheilhafte Zuckerbildung zu erreichen, ist der früheren Ansäuerung des Wassers wegen ein starker Zusatz von Malzinfusion nöthig. Um Syrup zu gewinnen, genügt eine kleine Menge desselben und für die Gewinnung von Zuckermasse genügen 10 bis 20 Proc. Malzinfusion mit viel Wasser (das 10- bis 12fache Gewicht des Stärkemehles). Nachdem die Zuckerbildung 1 Stunde gedauert hat, kann man zur Filtration des Saftes übergehen. Diese Filtration erfolgt durch Filz oder besser mittels einer Filterpresse mit seitlicher Beschickung, bei welcher die Presstücher durch auf Leinwand geklebtes Papier ersetzt sind. Dieses letztere Filtrirmittel ist unentbehrlich, wenn man vollständig klare Maltosesäfte erhalten will. Die filtrirten Säfte werden, wenn sie einer verlängerten Zuckerbildung unterworfen werden sollen, in tiefe Gefäße gebracht, um so wenig wie möglich von ihrer Oberfläche mit der atmosphärischen Luft in Berührung zu bringen, und können ohne merkliche Veränderung 60 Stunden und länger aufbewahrt werden, wenn die Temperatur auf ungefähr 48° erhalten wird. Nach beendigter Verzuckerung genügt es, den Saft auf 28° B. an freier Luft oder unter Luftleere einzukochen. Alsdann filtrirt man über Papier, oder man mischt dem Syrup ein wenig Papierstoff bei und filtrirt durch einen Filzbeutel, worauf das Einkochen bis auf 30° B. beendet wird; schliesslich wird über Knochenkohle filtrirt. Der filtrirte Syrup wird nunmehr in Fässer oder Formen gebracht und abgekühlt, um weiter zu Zuckermasse verarbeitet zu werden. — Bei Verarbeitung von Kartoffeln werden dieselben wie gewöhnlich gewaschen, auf dem Rübenschneider in dünne Schnitzel geschnitten und sodann in einen Diffusionsapparat gebracht, wie man sie für Rüben verwendet; dann werden die Schnitzel bei einer Temperatur von 40 bis 50° oder auch mehr ausgelaugt, um die löslichen Bestandtheile der Kartoffeln zu lösen. Ist der letzte Diffuseur ausgelaugt, so lässt man den Inhalt sämtlicher Diffuseure in ein gemeinschaftliches Sammelbecken laufen und von hier mittels eines Becherwerkes in eine Quetschmaschine, ähnlich den bekannten Breiquetschen, bringen, woselbst die ausgelaugten Schnitzel in ganz dünnen Brei verwandelt werden. Hierauf fügt man nicht ausgelaugte Pressrückstände von Malz und ausserdem neutralisirtes Wasser hinzu und schreitet nunmehr zur Verflüssigung, wie dies für das reine Stärkemehl beschrieben wurde. Nach der ersten Verflüssigung behandelt man die Lösung noch bei 1 bis 2 Atm. Druck ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Druckkessel, um die Rückstände vollständig auszulaugen; dann kühlt man auf 48° ab und setzt Malzauszug zu, um unter Ansäuerung, wie oben beschrieben, die Zuckerbildung herbeizuführen. Nachdem der erste Theil der Verzuckerung beendet ist, filtrirt man durch Filz oder besser durch Papier

auf Filterpressen, um den Saft einer längeren Verzuckerung zu unterziehen. Der Rest der Arbeit vollzieht sich wie beim Verarbeiten reinen Stärkemehles. Dieses Verfahren ist hauptsächlich für die Herstellung sogen. Krystallsyrups bestimmt.

Der folgende Arbeitsgang lässt sich auf alle Sorten Körnerfrüchte (Reis, Buchweizen, Roggen, Weizen, Gerste u. dgl.) anwenden, namentlich aber auf Mais, welcher allgemein für Maltosebereitung verwendet wird. Je nach Umständen kann man den Mais ganz verarbeiten, oder einer Sichtung unterwerfen, um die Keime von dem Stärkemehlhaltigen Theile zu trennen. Hierbei verwendet man den letzteren für die Herstellung von Zuckermasse und die Keime zur Erzeugung von Syrup für Brauerei- und andere Zwecke. Das Mahlen zu Gries geschieht in dem Falle, wo es sich darum handelt, Zuckermasse zu gewinnen, wobei man durch Waschen die 7 bis 10 Proc. löslichen Salze und gummiartigen Bestandtheile, welche sich in dem Korn vorfinden und die Krystallisation der Maltose verhindern, auszieht. Das Waschen erfolgt kalt oder besser bei 30 bis 40° mit der gleichen oder doppelten Menge Wasser; die erhaltene Flüssigkeit hat im Mittel 4° B., ist sehr reich an Salzen und gummiartigen Bestandtheilen und geeignet für das Flüssigmachen der Stärke. Deshalb verwendet man sie vorzugsweise bei der Fabrikation von Syrup für Brauereizwecke. — Bei der Verarbeitung ganzer Körner oder wenn dieselben nur grob geschrotet sind, werden die Körner zunächst unter Luftleere eingeweicht. Zu diesem Zwecke leitet man Dampf in einen Kessel; sobald letzterer geschlossen ist, lässt man den Dampf condensiren, um eine Luftleere zu erzeugen, und weicht nunmehr in Wasser ein. Wenn es sich um die Darstellung im Grossen handelt, kann man die Körner bei 40 bis 50° in ähnlichen Gefässen wie die Diffusionsapparate in der Rübenzuckerfabrikation auslaugen. Der Mais dehnt sich hierbei immer mehr und mehr aus, bis die Hülsen platzen und der Inhalt frei wird. Das Einweichen dauert 24 Stunden oder länger. Die gequollenen Körner werden hierauf in bekannter Weise zu dünnem Brei zerquetscht. — Dem so vorbereiteten Breie setzt man 2 bis 10 Proc. Wasser hinzu, welches den grössten Theil der in der Stärke befindlichen fremden Stoffe löst. Dieses Wasser wird später bei der Herstellung von Syrup für Brauereizwecke wieder benutzt. Man setzt alsdann von neuem 2 bis 10 Proc. neutralisirtes Wasser und Malzinfusion im Verhältnisse von 5 bis 10 Proc. zu. Das Gemisch wird in einem geschlossenen oder offenen Kochapparate verflüssigt und langsam unter Umrühren erwärmt, bis man in 30 bis 40 Minuten eine Temperatur von 80° erreicht hat, ohne dass eine Verdickung der Stärke eingetreten ist. Nach beendeter Verflüssigung kühlt man bis auf 48° ab und setzt 10 bis 20 Proc. Infusion hinzu; ist nach Ablauf 1 Stunde die Zuckerbildung beendet, so trennt man die Treber entweder durch Pressen, oder durch Durchsiehen durch ein Sieb und nachheriges Pressen der Rückstände in Filterpressen, worauf man dieselben noch in der Syrupfabrikation für Brauereizwecke verwendet, da ihnen noch nicht alle Stärke

und Stickstoff haltigen Stoffe entzogen sind. Der abgeschiedene Saft ist durch den aufgelösten Kleber trübe, welcher durch Papierfilter abgeschieden wird. Der klare Saft wird hierauf mit Salzsäure angesäuert und einer längeren Zuckerbildung unterzogen. — Nach der Verflüssigung wird die Maische im Druckkessel während 1 Stunde auf 110° erwärmt, um alle noch nicht aufgelösten Bestandtheile in Lösung zu bringen; hierauf kühlt man auf 48° ab, fügt 5 bis 20 Proc. Malzinfusion hinzu und trennt, nachdem die Zuckerbildung 1 Stunde gedauert hat, die Treber in Filterpressen, wäscht sie aus und presst sie von neuem. Die Säfte werden durch Papier filtrirt und hierauf kürzere oder längere Zeit der Zuckerbildung unterworfen; nach beendigter Zuckerbildung concentrirt man den Saft auf 33 bis 40° B., mengt den Syrup mit Papierstoff, filtrirt durch Filzbeutel und wenn man farblosen Syrup erhalten will, noch durch Knochenkohle.

Die Maltosesyrup von Mais können unmittelbar zur Herstellung von Bier Verwendung finden. Der für die Brauerei bestimmte Syrup kann mit Hopfenessenz concentrirt werden, welche durch Maceration oder Kochen erhalten wird; in diesem Falle wird der so behandelte Syrup vom Brauer einfach mit Wasser verdünnt, aufgekocht, auf 15° abgekühlt und mit der Hefe dem Biere zugesetzt. Hierbei kann jedoch der Fall eintreten, dass durch das vorhergehende Versetzen mit Hopfenessenz das Aroma der letzteren verloren geht, weshalb es vorzuziehen ist, dass der Hopfen dem Syrup erst dann zugefügt wird, wenn derselbe schon entsprechend verdünnt ist. 1 Kilogrm. Syrup von 33° gibt ungefähr 5 bis 6 Liter Bier von 4 Proc. Alkohol und bei Zusatz von 4 Proc. trockenem Extract hat dasselbe angeblich alle erforderlichen Eigenschaften. Andererseits kann man die verschiedenen Arten der Zuckerbildung, wie sie oben beschrieben sind, auch unmittelbar in der Brauerei anwenden, indem man die Säfte sofort auf den für die Bierbereitung nöthigen Grad concentrirt und somit das umständliche Concentriren des Syrups vermeidet.

Zum Versüssen von Wein bezieh. Traubensaft soll ein möglichst verzuckerter Syrup aus Kartoffeln, Mais oder Reis dienen. Zur Herstellung von Schaumwein sollen die mit Syrup versetzten Säfte mit Hefe in Gährung gebracht werden. Sobald die Gährung weit genug vorgeschritten ist, filtrirt man unter Druck und Gegendruck den Wein durch Papierfilterpressen, um den Gasgehalt zu erhalten, und füllt vom Filter sofort auf Flaschen, welche verkorkt werden und einige Monate bis zu ihrer Verwendung im Keller aufbewahrt werden müssen. — Zur Spiritusfabrikation sollen die klaren Säfte nach Beginn der Verzuckerung in Gährung versetzt werden. Die Verzuckerung vollzieht sich während des Gährungsprocesses, wobei sich beide Erscheinungen beinahe gleichzeitig beendigen, und es genügt nunmehr, durch Papier zu filtriren, um die Hefe abzuscheiden, damit man den Destillationscolonnen nur ganz klaren Saft zuführt. Man kann auf diese Weise 58 Liter Alkohol aus 100 Kilogrm. Stärkemehl erhalten. — Durch starkes Körnen des unkrystallisirbaren

Maissyrups soll ein Ersatz für Honig erhalten werden. — Soweit die Patentschrift ¹⁾.

In Köln hat sich bereits eine Deutsche Maltose-Gesellschaft mit 800 000 M. (die Brüsseler Gesellschaft erhält für das Patent 200 000 M.) zur Ausbeutung dieses Dubrunfaut-Cuisinier'schen Verfahrens (vgl. J. 1882. 684) gebildet. In Köln wird bereits eine Fabrik gebaut, in Wien soll ebenfalls eine errichtet und die erzeugte Maltose den Brauereien geliefert werden. In Hal bei Brüssel ist eine solche Fabrik bereits im Betriebe.

Damit droht der deutschen (mit Ausnahme Bayerns) und der österreichischen Brauerei eine erhebliche Gefahr. In richtiger Erkenntniss derselben haben bereits die rheinisch-westfälischen und die sächsischen Brauer geeignete Schritte gethan und am 20. Januar d. J. hat der Deutsche Brauerbund in einer Eingabe an den Deutschen Reichstag um Verbot aller Malzsurrogate gebeten ²⁾. (Ist abgelehnt.) — Auch die österreichischen Brauer wehren sich gegen diesen Malzersatz ³⁾. — Referent bemerkt, dass es sich bei Bier nicht um eine bestimmte chemische Verbindung handelt, wie bei Zucker, dessen Herkunft daher gleichgültig ist, sondern um ein Gemenge, dessen Einzelbestandtheile noch nicht völlig bekannt sind. Welcher Unterschied besteht schon zwischen einem Branntwein aus Rüben- und aus Rohrzuckermelasse, obgleich es sich hier um äusserst geringe Mengen verschiedener Stoffe handelt, welche neben dem Aethylalkohol vorhanden sind. Beim Biere kommen aber noch die Extractbestandtheile dazu und, dass diese aus Kartoffeln und Mais anders sind als aus Gerste, liegt auf der Hand. F. ⁴⁾

1) Die Patentansprüche lauten: 1) Bei der Verzuckerung der Stärke mit Malzauszug und Anwendung einer Verzuckerungstemperatur von 48° und einer Verzuckerungsdauer von 12 bis 15 Stunden der Zusatz von Säuren — 7 bis 29 Grm. 25procentiger Salzsäure auf 1 Hektoliter Maische — oder einer entsprechenden Menge anderer Säuren. 2) Bei der Gewinnung von Maltose aus Stärke oder stärkehaltigen Rohmaterialien die Aufeinanderfolge nachstehender Behandlungen: Verflüssigung der Stärke unter Zusatz von 5 bis 10 Proc. Malzinfusion und Erwärmung auf 80°, Kochen bei 1,5 Atm. Ueberdruck 30 Minuten lang, Abkühlung auf 48°, Zusatz von 5 bis 20 Proc. Malzinfusion, Zusatz von Säure gemäss Anspruch 1, Filtriren und Ueberlassung der Verzuckerung bei 48° während 12 bis 15 Stunden.

2) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 689, 721 u. 733; 1886 S. 17 u. 69; Dingl. polyt. Journ. 259 S. 515.

3) Allgem. Zeitschrift f. Brauerei 1885 S. 921, 949, 970, 1028; 1886 S. 49 u. 81.

4) Im englischen Parlament ist von den Mitgliedern Baron Dimsdale, Knatchbull-Hugessen, Halsey, Round und Abel Smith beantragt worden, dass es zweckmässig erscheine, dass das Bier trinkende Publikum in jedem einzelnen Falle zwischen Bier aus Hopfen und Gerstenmalz und Bier aus anderen Stoffen unterscheiden könne, das bestehende Gesetz betreffend den Bierverkauf wie folgt zu ergänzen:

1. Nachstehendes Gesetz soll als „Gesetz betreffend die Bierverfälschung 1886“ (Beer Adulteration Act, 1886) bezeichnet werden.

2. Wer Bier im Grossen oder Kleinen verkauft oder zum Verkauf ausstellt, welches aus anderen Stoffen als aus Hopfen und Gerstenmalz hergestellt ist oder solche Stoffe enthält, soll an in die Augen fallender Stelle im Wirths-

Die Beurtheilung des Brauwassers ist nach Delbrück ¹⁾ noch unsicher. Es ist nicht zu bezweifeln, dass in einzelnen Fällen das Wasser wirklich von schädlichem Einflusse gewesen ist; es kommen aber auch zahlreiche Fälle vor, wo das scheinbar schlechte Wasser einen solchen Einfluss nicht ausgeübt hat und wo ein ganz schlechtes Trinkwasser ein vorzügliches Bier lieferte. — Der Chemiker wird in den seltensten Fällen eine bestimmte Aussage dahin abgeben können, dass das Wasser ein schlechtes Bier geben müsse, oder als die Ursache dieser oder jener Erscheinung zu betrachten sei. Es bleibt in einem solchen Falle nichts übrig, als vorzuschlagen, einen Versuchssud zu machen, normales Wasser zu nehmen und daneben auch mit dem fraglichen Wasser einen Sud auszuführen, die Gährung verlaufen zu lassen und sich daraus ein Urtheil zu bilden. — Wasser, welches organische Stoffe, Ammoniak, Salpetrigsäure u. dgl. enthält, kann zur Entwicklung von Bakterien Veranlassung geben. Gewisse Bakterien freilich werden vom Hopfen so abgeschwächt, dass sie nicht zur Geltung kommen; aber es könnte sein, dass ein Wasser andere Bakterien enthält, für welche der Hopfen kein Gift ist und die wirklich auf den Brauprocess schädlich wirken. Hier sind also weitere Versuche und Erfahrungen nöthig.

Nach Noback kann ein Brauwasser sich vollkommen eignen zur Erzeugung von Münchener Bieren, während ein zweites Wasser sich zur Bereitung von Pilsener Bieren eignet. Wenn es sich um die Erzeugung der feinsten Bier-Arten handelt, so ist es nicht möglich, mit Münchener Wasser Biere von dem typischen Pilsener Charakter und mit Pilsener Wasser Biere von dem typischen Münchener Charakter zu brauen. Das harte Wasser, welches in München zur Bierbrauerei verwendet wird, wirkt schon von vorn herein, weil es hart ist, viel weniger auslaugend auf das Gerstenkorn als das weiche Pilsener Wasser.

Kommt die Gerste nun von dem Quellstocke in die Tenne, so wird das Wasser mitgehen; je 100 Kilogr. geweichter Gerste enthalten 40 bis 45 Kilogr. Wasser, führen mithin eine Menge mineralischer Bestandtheile mit sich, welche in dem Gerstenkorne, wenn es Malz wird, bleiben und für den Gährprocess eine Art mineralischer Nahrung bilden, die aber auch schon beim Brauprocess von grossem Einflusse sein werden. — Es ist eine alte Erfahrung, dass man, um 1 Hektoliter Bier zu erzeugen, 2 Hektoliter Wasser braucht. Eine gewisse Menge bleibt ja in den Trebern zurück; immerhin kann man sagen, dass die Menge minera-

haus oder sonstigen Verkaufslokale ein leserliches Plakat anbringen, welches die anderweitigen in diesem Biere enthaltenen Stoffe aufführt. — Wer dergleichen Biere verkauft oder zum Verkaufe ausstellt, ohne dieser Vorschrift nachzukommen, soll mit einer Geldbusse bis zu 40 sh im ersten, und im Wiederholungsfall mit einer solchen bis zu 10 Lstr. belegt werden. — Die eingezogene Geldstrafe kann ganz dem Denuncianten überwiesen werden, in jedem Fall steht ihm die Hälfte davon zu.

3. Unter „Bier“ ist zu verstehen Bier (ausser Sprossenbier), Ale und Porter.

4. Dies Gesetz tritt am 1. Oktober 1886 in Kraft.

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 296.

lischer Bestandtheile, welche das Wasser enthält, im Biere potenziert auftritt, und dass die mineralischen Bestandtheile des Wassers auf den Charakter des Bieres von grossem Einflusse sein müssen. Noback stellt nun in dieser Beziehung — wenngleich wir ja heute hunderttausende gute Biere haben, von denen sich nur wenige unmittelbar einander gleichstellen lassen — doch 3 oder 4 Typen auf: 1) das Bier, wie es heute in Berlin gebraut wird, 2) das Münchener, 3) das Wiener, 4) das Pilsener Bier. Die drei Typen: München, Wien, Pilsen sind mit auf den Wassergehalt zurückzuführen. — Von anderer Seite wird dem Brauwasser ein solcher Einfluss nicht eingeräumt. Nach Gregory kann man mit demselben Wasser 3, ja 5 Sorten Bier brauen (vgl. S. 850).

O. Reinke¹⁾ schlägt vor, in die Wasserbehälter und Brunnen, denen das zum Brauen dienende Wasser entnommen wird, Stücke von reinem Gyps zu legen, da Gyps haltiges Wasser vortheilhaft auf Gährung und Bruch wirken soll.

Nach Mittheilung von Gregory²⁾ hat sich die Zimmer'sche Würzschleuder (vgl. J. 1883. 905) insofern bewährt, als das damit hergestellte Bier sich durch gleichmässige Gährung und Haltbarkeit auszeichnet; dieselbe hat aber bis jetzt noch den Fehler, dass sie zu viel Schaum erzeugt.

E. Mallat in Prossnitz (*D. R. P. Nr. 29 605) beschreibt eine Vorrichtung zum Abziehen der Würze von den Trebern.

B. Gervais in Montmorillon (*D. R. P. Nr. 30 037 u. 31 269) beschreibt eine transportable Brauerei für den Kleinbetrieb (welche so lange wenig Zweck hat, als es keine transportablen Gährkeller gibt).

Bei der Malzzerkleinerung für Brauereien ist nach L. Aubry³⁾ als eine gute Schrotung zu bezeichnen, wenn mindestens 50 Proc. des Schrotes durch ein Sieb mit 1 Millim. weiten Oeffnungen geht.

Franke⁴⁾ macht Bemerkungen zum Maischprocess. Wollen wir viel Dextrin in der Würze haben, also ein vollmundiges Bier erzeugen, so erreichen wir dies durch schnelles Aufmaischen oder besser durch Arbeiten mit viel Dickmaische. Wird jedoch eine gute Verzuckerung angestrebt, so ist es von grösster Wichtigkeit, dass die erste Dickmaische langsam aufgekocht und das Ueberpumpen der Dickmaischen in den Maischbottich nicht übereilt wird, da durch zu schnelles Einfliessen der heissen Maische leicht die Diastase zerstört wird. Mit einem guten, leicht verzuckernden Malze erreicht man auf diese Weise eine Würze von normaler Zusammensetzung, deren Maltosegehalt sich in den erforderlichen Grenzen bewegt. Ist jedoch das Malz nicht tadellos, so genügt das nicht, um eine gute Verzuckerung herbeizuführen, die erste Dickmaische

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 678.

2) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 294.

3) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 141.

4) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 2.

muss dann zur Verzuckerung bei 61 bis 62° 30 Minuten stehen bleiben; auch die zweite Dickmaische bei dieser Temperatur kurze Zeit zu lassen, ist zweckmässig, und es ist sorgsam darauf zu achten, dass beim Ueberpumpen der zweiten Dickmaische die Verzuckerungstemperatur von 62° nicht überschritten wird. Lintner hat empfohlen, um eine bessere Verzuckerung zu erzielen, das Malz einige Stunden lang mit kaltem Wasser einzuteigen und Franke hat mehrfach Gelegenheit gehabt, die Wirkung dieses Mittels anzuerkennen. Weiter ist noch hervorzuheben, dass ein sehr concentrirtes Einmaischen ein Umstand ist, welcher die Verzuckerung zweifellos begünstigt.

G. Holzner¹⁾ bespricht die Berechnung der Malzausbeute in der Praxis. Das einfachste Verfahren kann man da anwenden, wo man die Menge der aus einem bekannten Gewichte (G) erhaltenen Würze in den Gährbottichen messen kann. Die Menge der Würze ist in Liter (L) auszudrücken und der procentische Extractgehalt, d. h. die Saccharometeranzeige (e) zu bestimmen. In den hierzu eingerichteten Tabellen findet man die Menge Extract (E), welche ein Liter Würze enthält²⁾, ausgedrückt in Kilogramm. Wenn z. B. von 780 Kilogr. Malz 3875 Liter anstellbare Würze von 14° R = 17,5° C. mit der Saccharometeranzeige 13 Proc. Balling erhalten werden, so sind in 1 Liter Würze 0,1369 Kilogr. Extract. Es enthalten somit 3875 Liter Würze an Extract $3875 \times 0,1369 = 530,49$ Kilogr. Demnach lieferte 1 Kilogr. Malz an Extract $530,49 : 780 = 0,68$, und 100 Kilogr. Malz geben 68 Kilogr. Extract. Die Menge des von 100 Kilogr. Malz erhaltenen Extractes (hier 68) wird die procentische Ausbeute genannt.

Allgemein: Extract in L Liter Würze = L. E erhalten von G Kilogr. Malz
 Extract von 1 Kilogr. Malz = L. E : G
 Ausbeute p = $(100 \text{ L. E}) : G = (L \text{ E}) : G$.

Wenn die Menge der Würze nicht bei der Temperatur von 14° R., sondern bei 5° R. gemessen wird, so muss man die erhaltene Literzahl um $\frac{1}{60}$ vergrössern. Sind z. B. 4425 Liter bei 5° R. gefunden worden, so beträgt diese Menge bei 14° R. die Summe $4425 + 4425 : 60 = 4425 + 73,75 = 4498,75$ (rund) 4500 Liter. Dasselbe Resultat wird erhalten, wenn man 4425 mit 1,01667 multiplicirt. — Wenn es nicht

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 25.

2) Die Zahl E wird erhalten, wenn man die Extractprocente (e) mit dem dazu gehörigen specifischen Gewichte (S) multiplicirt und das erhaltene Produkt mit 100 dividirt. Es sei z. B. die Saccharometeranzeige e = 12, so ist das dazu gehörige specifische Gewicht 1,0488, d. h. wenn 100 Kilogr. Würze 12 Kilogr. Extract enthalten, so wiegt 1 Liter 1,0488 Kilogr. Man hat also

$$100 : 12 = 1,0488 : E$$

$$E = \frac{12 \times 1,0488}{100} = 0,125856$$

(rund 0,126) Kilogr. Extract in 1 Liter Würze. Allgemein ist $E = \frac{e S}{100}$. — Die Produkte (e S) sind in Holzner's Attenuationslehre (Berlin 1875/76) Tabelle VII Spalte III enthalten.

möglich ist, die Menge der Würze im Gährkeller zu messen, so kann man die Ausbeute dennoch hinreichend genau berechnen. Beträgt z. B. die im Siedekessel heiss gemessene Würze 6440 Liter, so muss man hiervon $\frac{1}{20}$ abziehen, weil die auf 14° R. abgekühlte Würze ein kleineres Volumen hat. $6440 - 6440 : 20 = 6440 - 322 = 6118$ Liter bei 14° R. Statt $\frac{1}{20}$ der gemessenen Literzahl abzuziehen, kann man 6440 durch 1,053 dividiren, denn $6440 : 1,053 = 6116$; oder man kann auch 6440 mit 0,95 multipliciren, denn $6440 \times 0,95 = 6118$. — Im Kessel befindet sich aber nicht blos Würze, sondern auch Hopfengeläger. Ausserdem muss noch das Kühlgeläger in Abzug kommen. Hopfen- und Kühlgeläger sind nach der Menge des verwendeten Hopfens und Malzes verschieden gross. Sie jedesmal zu messen ist unmöglich; man muss daher eine Durchschnittszahl annehmen. Als solche hat A. Steinecker $\frac{1}{15}$ der Anzahl Liter oder $\frac{2}{15}$ der Kilogramm des versotteten Malzes gewählt. Wenn z. B. 1110 Kilogr. Malz verbraucht werden, so beträgt durchschnittlich das Hopfen- und Kühlgeläger $(2 \times 1110) : 15 = 148$ Liter, welche von 6118 abgezogen werden; $6118 - 148 = 5970$ Liter reiner Würze. — War die Saccharometeranzeige der Würze z. B. 12 Proc. Balling, so ist im Liter 0,126 Kilogr. Extract enthalten. Die in 5970 Liter Würze enthaltene Extractmenge ist $5970 \times 0,126 = 752,220$ Kilogr. Dem entsprechend liefert 1 Kilogr. Malz $752,220 : 1110 = 0,678$ Kilogr. Extract und 100 Kilogr. Malz geben 67,8 Proc. Ausbeute. — Die so berechnete Ausbeute ist annähernd jener gleich, welche aus der Würze im Gährkeller berechnet wird. Man darf jedoch nicht vergessen, dass die Zahl der Liter Würze im Gährkeller wegen der Verdunstung auf dem Kühlschiffe geringer, aber in demselben Verhältnisse die Saccharometeranzeige höher ist. So würde man statt 5970 Liter Würze mit 12 Proc. B. etwa 5540 Liter anstellbare Würze mit 12,9 Proc. B. erhalten. Die Ausbeute ist dennoch die gleiche; denn da bei 12,9 Proc. B. 1 Liter Würze 0,1358 Kilogr. Extract enthält, so ist die gesammte erhaltene Extractmenge $5540 \times 0,1358 = 752,332$ Kilogr., während oben 752,220 Kilogr. gefunden wurde.

Beobachtet wurde also, dass bei einem Malzverbrauch von 1110 Kilogr. in der Sudpfanne 6440 Liter heisse Würze enthalten sind, von welcher eine auf 14° R. abgekühlte Probe 12 Proc. B. anzeigt.

6440 Liter heisse Würze sind $= 6440 - 6440 : 20 = 6118$ Liter bei 14° R.

1110 Kilogr. Malz geben $= 1110 \times 2 : 15 = 148$ Liter Geläger.

Rest $= 5970$ Liter à 0,126 Kilogr. Extract.

5970 Liter Würze enthalten $= 5970 \times 0,126 = 752,220$ Kilogr. Extract.

1 Kilogr. Malz liefert $= 752,220 : 1110 = 0,678$ „ „

100 Kilogr. geben $= 100 \times 0,678 = 67,8$ Proc. Ausbeute.

In Bayern wird das zu verschrotende Malz selten (oder nie?) gewogen, sondern mit dem Hohlmaasse gemessen. Das Hektolitergewicht ist aber nicht bei allen Malzsorten gleich, und deshalb muss man wieder eine Durchschnittszahl nehmen. Wählt man hierfür die durch 19 theilbare Zahl 51,3 also 1 Liter $= 0,513$ Kilogr. und werden von 16 Hekto-

liter 45 Liter Malz z. B. 4675 Liter Würze im Kessel (mit 12,6 Proc. B. bei 14° R.) erhalten:

$$\begin{aligned}
 1645 \text{ Liter Malz wiegen} &= 1645 \times 0,513 = 843,9 \text{ Kilogrm.} \\
 4675 \text{ Liter heisse Würze geben} &= 4675 - 4675 : 20 = 4441,25 \text{ Liter bei } 14^\circ \text{ R.} \\
 1645 \text{ Liter Malz geben} &= 1645 : 15 = 109,65 \text{ Liter Geläger} \\
 &\text{Rest } 4331,60 \text{ Liter Würze à } 10132 \text{ Kilogrm. Extract} \\
 4331,60 \text{ Liter Würze à } 0,132 \text{ Kilogrm. geben} &= 4331,60 \times 0,132 = 571,8 \text{ Kilogrm. Extract} \\
 1 \text{ Kilogrm. Malz liefert} &= 571,8 : 843,9 = 0,677 \text{ Kilogrm. Extract} \\
 100 \text{ Kilogrm. Malz geben} &= 100 \times 0,677 = 67,7 \text{ Proc. Ausbeute.}
 \end{aligned}$$

Es betrage allgemein die Menge der heissen Würze L Liter, das verwendete Malz M Liter, die im Liter Würze enthaltene Menge Extract E Kilogramm, dann ist

$$\begin{aligned}
 \text{Gewicht des Malzes} &= 0,513 \text{ M} \\
 \text{Menge der Würze bei } 14^\circ \text{ R.} &= 0,95 \text{ L} \\
 \text{Geläger (M:15)} &= 0,0665 \text{ M} \\
 \text{Reine Würze} &= 0,95 \text{ L} - 0,0665 \text{ M} \\
 \text{Gesamt Extract} &= (0,95 \text{ L} - 0,0665 \text{ M}) \text{ E} \\
 \text{Extract von 1 Kilogrm. Malz} &= \frac{(0,95 \text{ L} - 0,0665 \text{ M}) \text{ E}}{0,513 \text{ M}} \\
 \text{Ausbeute } p &= \frac{100 (0,95 \text{ L} - 0,0665 \text{ M}) \text{ E}}{0,513 \text{ M}} \\
 \text{oder } p &= \frac{(100 \text{ L} - 7 \text{ M}) (1000 \text{ E})}{540 \text{ M}}
 \end{aligned}$$

I. Beispiel (wie oben) L = 4675, M = 1645, e = 12,6 B. also E = 0,132

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{(467500 - 7 \times 1645) 132}{540 \text{ M} \times 1645} \\
 p &= \frac{455985 \times 132}{540 \times 1645} = 67,7 \text{ Proc.}
 \end{aligned}$$

Beispiel: die Menge der Würze in der Sudpfanne, welche von 16 Hektoliter Malz erhalten wurde, sei 47 Hektoliter; die Würzprobe zeige 11,2 Proc. B., so dass im Liter 0,117 Kilogrm. Extract enthalten sind.

$$p = \frac{(470000 - 7 \times 1600) 117}{540 \times 1600} = 62,1 \text{ Proc. Ausbeute.}$$

Ein genaueres Resultat wird erhalten, wenn das Hektolitergewicht des Malzes bestimmt und daraus das Gesamtgewicht des verwendeten Malzes (G in Kilogramm) gerechnet wird. In diesem Falle ist $p = \frac{95 (L - 0,07 \text{ M}) \text{ E}}{G}$

J. König¹⁾ untersuchte zwei Proben trockener Biertreber:

Wasser	12,61	6,26	9,66
Protein	21,19	21,69	19,60
Fett (Aetherextract)	6,76	8,06	9,73
Stickstoff freie Extractstoffe	33,86	44,32	39,35
Holzfaser	17,12	15,00	17,62
Asche	8,46	4,67	4,64

1) Landwirthschaftl. Zeit. f. Westfalen 1884 S. 341.

Eine andere Probe desselben Futtermittels enthielt nach P. Wagner¹⁾ die in der 3. Spalte angegebenen Bestandtheile. Setzt man 1 Kilogr. Fett und Protein mit 32,5 Pfg. und 1 Kilogr. Stickstoff freie Nährstoffe mit 6,5 Pfg. in Rechnung, so besitzen 100 Kilogr. Biertreber vorstehender Zusammensetzung einen Werth von 9,22 Mark.

Im Theisen'schen Dampftrockenapparate getrocknete Biertreber enthielten nach M. Märcker²⁾ im Mittel

Wasser	10,3 Proc.
Protein (verdaul. 13,5)	18,5
Fett	7,1
Stickstoff freie Extractstoffe .	42,1
Rohfaser	15,4
Asche	6,6

Darnach berechnet sich folgender Futterwerth:

13,5 Kilogr. verdaul. Protein (je 40 Pf.)	5,40 M.
7,1 „ Fett (je 40 Pf.)	2,84
42,1 „ stickstofffreie Extractstoffe (je 8 Pf.)	3,36
	<hr/> 11,60 M.

Nach P. Ammann in München (D. R. P. Nr. 31 253) werden die getrockneten Biertreber geschrotet und gesiebt, um die Spreu von den werthvollen Stoffen zu trennen.

H. Gäbler³⁾ bespricht die Verwendung von Reis in der Brauerei. Er schüttet denselben 2 Stunden vor der Einmischung des Malzschrotes in das zum Aufbrühen bestimmte, noch kalte Wasser in der Maischpfanne. Sodann wird Feuer unter dieselbe gemacht und nur so langsam geheizt, dass die Reismaische nach 2 Stunden etwa 81° hat. Vorsichtiges Feuern und fortwährendes fleissiges Rühren und Durchschieben ist unbedingt nöthig, da sich sonst der Reis leicht in Klumpen ballt und anbrennt. Ist nun der Malzschrot im Maischbottich eingemaischt und der Reis in der Maischpfanne bei 81° weich, die Körner aufgequollen und zwischen den Fingern zerdrückbar, so beginnt man das Aufbrühen des Malzes in den Maischbottich mit dem Reiswasser. Hierbei ist wohl zu beachten, dass das dicke, schleimige Reiswasser bei 81° stärker brüht als reines Wasser im kochenden Zustande. Ist die erste Dickmaische in der Pfanne, so ist darauf zu achten, dass die Maische nicht zu schnell zum Kochen gebracht, sondern ganz langsam erwärmt wird, z. B. braucht man zur Erwärmung der Maische in der Maischpfanne von 60 bis 73° mindestens 30 Minuten. Ist die Verzuckerungstemperatur überstiegen, dann wird scharf gefeuert. Ebenso grosse Vorsicht ist bei der zweiten Dickmaische nöthig.

Hopfen. Das Cholin oder Neurin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4.\text{OH}.\text{N}.\text{OH}$, ein nie fehlender Bestandtheil des Gehirnes, ist von P. Griess und

1) Zeitschrift des landwirthschaftl. Vereins Hessen 1884 S. 334.

2) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 679.

3) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1885 S. 633.

G. Harrow¹⁾ nunmehr auch im Hopfen aufgefunden worden. Um dasselbe zu gewinnen, mischt man einen stark concentrirten, mit etwas Salzsäure versetzten Hopfenauszug mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure. Der erhaltene schwarzbraune Niederschlag von Cholinperiodid wird von der Mutterlauge getrennt, dann mit Wasser gekocht, so dass sich unter Abscheidung einer harzigen Masse leicht lösliches jodwasserstoffsaures Cholin bildet, aus welchem durch Behandlung mit Silberoxyd die freie Base gewonnen wird. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung auf dem Wasserbade bleibt das Cholin im Rückstande. Um es vollkommen rein zu erhalten, muss man es in sein Goldsalz $(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{Cl}\cdot\text{AuCl}_3$ überführen und daraus nach bekannten Regeln wieder abscheiden. Seine bei Wasserbadtemperatur möglichst weit eingedampfte wässerige Lösung erstarrte im Exsiccator zu einer äusserst hygroskopischen, stark alkalisch reagirenden und rasch Kohlensäure anziehenden, krystallinischen Masse, welche einen kaustischen, etwas bitteren Geschmack besass, aber vollkommen geruchlos war und sich in höherer Temperatur unter Bildung von Trimethylamin zersetzte. Fast ebenso zerfliesslich, wie die freie Base, zeigte sich auch ihre Verbindung mit Salzsäure. Man erhält auf diese Weise aus dem Hopfen etwa 0,02 Proc. Cholin. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich das Cholin, mit Harz gepaart, in dem Hopfen vorfindet und dass es in dieser Verbindungsweise den in Wasser leicht löslichen Bitterstoff des letzteren bildet. Es wurde ermittelt, dass eine selbst sehr verdünnte, wässerige Lösung von Cholin verhältnissmässig sehr bedeutende Mengen von Hopfenharz aufzulösen vermag, wodurch derselben ein stark bitterer Geschmack ertheilt wird. — In angegebener Weise konnte das Cholin auch im B i e r e nachgewiesen werden. Ob dieser Thatsache auch irgend welche physiologische Bedeutung zukommt, ist noch festzustellen; jedenfalls aber kann es nicht ohne Werth sein, dass ein so eigenthümlicher und nie fehlender Bestandtheil der Gehirnsubstanz, wie das Cholin, auch in einem der wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel zugegen ist.

Nach V. Griessmayer²⁾ wird das im Hopfen steckende und von ihm damals (1874) Lupulin genannte Alkaloid wahrscheinlich Cholin gewesen sein; doch ist er der Ueberzeugung, dass dieses Cholin ein Zersetzungsprodukt von Lecithin ist und dass nur dieses im Hopfen vorkommt.

Nach Versuchen von L. Fries³⁾ enthält Hopfen etwa 1 Proc. Asparagin, so dass etwa 30 Proc. des Stickstoffes in einem Hopfenauszuge auf dieses Amid kommen.

Nach A. Kempe⁴⁾ findet beim Hopfenkochen mit seinem Apparate der geringste Verlust an Hopfenöl statt (vgl. J. 1884. 977). Die Verharzung des Hopfenöls geht sehr leicht und selbstthätig, jemeher

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 717.

2) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1885 S. 1003.

3) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 267.

4) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 251.

der Luft ausgesetzt, desto rascher und vollständiger, schon auf dem Hopfenboden vor sich; durch Temperaturerhöhung und Druck wird dieser Process beschleunigt. — Eine solche Verharzung findet zugleich mit einem bedeutenden Verluste durch Verflüchtigung beim Sude im offenen Kessel statt, und die aromatischen Bestandtheile des Hopfens kommen zum weitaus grössten Theil in nicht flüchtiger Form, wahrscheinlich als aromatische Harze, dem Biere zu Gute. Aus dieser letzteren Thatsache würde es sich erklären, warum der Verlust an aromatischen Substanzen des Hopfens im offenen Würzekessel, trotzdem dieser Verlust ein sehr bedeutender ist, sich doch nicht in der Weise geltend macht, als es, nach der Flüchtigkeit der ätherischen Oele zu schliessen, sein müsste.

Die Bedeutung des Hopfens für die Haltbarkeit des Bieres ist nach M. Hayduck¹⁾ bedingt durch einen Stoff, der die Entwicklung und Gährthätigkeit der Spaltpilze hemmt, und durch den Gehalt an Gerbstoff, durch welchen aus der Würze die Eiweissverbindungen zum grössten Theile gefällt werden. Hefe wird durch den Hopfen nicht beeinflusst; im Gegentheile wirkt der Hopfen auf die Biergährung sehr nützlich, indem derselbe die Entwicklung schädlicher Spaltpilze hindert und ausserdem Nährstoffe enthält, welche die Hefe aufnehmen kann. Dagegen besitzt der Hopfen eine überaus nachtheilige Wirkung für gewisse in den Gährungsgewerben häufig auftretende Arten von Spaltpilzen, welche bekanntlich zu Nebengährungen Veranlassung geben und im Brauereibetriebe sehr schädlich wirken können. Die Bakterien feindliche Wirkung des Hopfens, in Verbindung mit dessen völliger Unschädlichkeit für die Hefe, ist jedenfalls die für die Brauerei wichtigste Eigenschaft des Hopfens. Wenn man die Temperatur beim Maischen möglichst lange auf 62° hält und Bedacht nimmt, auch die Gährungstemperatur möglichst hoch zu wählen (bei 50° oder nur wenige Grad tiefer), bekommt man fast immer eine reine Milchsäuregährung. Es findet eine sehr reichliche Entwicklung von Milchsäurebakterien statt und die entstandene Säure ist fast frei von flüchtigen Säuren. — Der zu den Versuchen verwendete Hopfen wurde mit kaltem Wasser angestellt, zum Sieden erhitzt, 5 Minuten bei Siedetemperatur erhalten, nach dem Erkalten durch Auspressen von der Flüssigkeit getrennt und diese zum Versuche verwendet. Die Malzmaische wurde ebenfalls durch Auspressen von den Trebern getrennt und die trübe Flüssigkeit unfiltrirt, um die Milchsäurebakterien nicht zu entfernen, mit oder ohne Zusatz von Hopfenauszug bei einer Temperatur von 50° oder doch nicht weit unter dieser Temperatur zur Milchsäuregährung angestellt. — Auf 1 Liter Maische entsprechen 2 Grm. Hopfen ungefähr der Menge, welche in einem Lagerbiere vorhanden ist; aber es gibt auch Biere, welche mehr Hopfen enthalten; namentlich die englischen Biere zeichnen sich durch grossen Hopfengehalt aus. Bei dieser Versuchsreihe ergab sich, dass die antiseptische Wirkung des Hopfens annähernd ebenso gross ist, wenn

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 265.

man zu 1 Liter Würze den Auszug von 2 Grm. oder von 30 Grm. Hopfen hinzusetzte. Wenn kein Hopfen der Maische hinzugefügt wurde, trat eine normale, sehr starke Milchsäuregährung ein, während bei einem Zusatz von 2 Grm. Hopfen die Milchsäuregährung fast ganz gehemmt war. Wenn man noch geringere Mengen nahm und bis 0,5 Grm. Hopfen herunterging, dann war allerdings die antiseptische Wirkung nicht mehr so vollkommen; es wurde eine etwas stärkere Säuremenge nachher gefunden, aber immer noch eine weit geringere, als wenn der Hopfen ganz fehlt. Demnach muss der Hopfen in der That einen Bestandtheil enthalten, welcher in hohem Grade Bakterien feindlich wirkt. Es zeigte sich ferner, dass es für die antiseptische Wirkung des Hopfens gleichgültig ist, ob derselbe kürzere oder längere Zeit mit der Flüssigkeit gekocht wird. — Diese auffällig erscheinenden Ergebnisse sind durch die Thatsache erklärbar, dass der antiseptisch wirkende Stoff im Hopfen in beträchtlicher Menge enthalten, aber nur in äusserst geringer Menge in Wasser löslich ist. 1 Grm. Hopfen auf 100 Kubikcentim. Wasser genügt schon, um eine gesättigte Lösung dieses Stoffes herzustellen und durch Vermehrung der Hopfenmenge lässt sich der Gehalt des antiseptisch wirkenden Stoffes in der Flüssigkeit nicht wesentlich erhöhen. Ebenso ergibt sich, dass schon ein verhältnissmässig kurzes Kochen hinreicht, um eine gesättigte Lösung des antiseptischen Stoffes herzustellen, und dass ein längeres Kochen in dieser Hinsicht nutzlos ist. Es wurde ferner Hopfen in der angegebenen Weise mit Wasser ausgezogen, dieser dann zum zweiten und zum dritten Mal ausgezogen; aber in allen drei Fällen ergab sich fast genau dieselbe antiseptische Wirkung, so dass der einmal benutzte Hopfen in dieser einen Beziehung für die Brauerei immer noch verwertbar sein würde. Die antiseptische Wirkung des mit Wasser ausgezogenen Hopfens war ganz genau dieselbe wie die Wirkung des mit Würze bereiteten Hopfenauszuges. — Die verschiedenen Hopfen besitzen nicht ein gleiches antiseptisches Vermögen und waren es durchaus nicht die feinen Hopfensorten, welche in dieser Hinsicht den Vorzug verdienen. Der wilde Hopfen zeigte sich in dieser Beziehung nicht schlechter als der feinste Spalter oder Saazer Hopfen. Ungeschwefelter und geschwefelter Hopfen zeigten keinen besonderen Unterschied. Dagegen zeigt der Hopfen um so weniger antiseptische Wirkung, je älter derselbe wird. Hopfenextracte mögen in anderer Beziehung von grossem Nutzen sein, indem dieselben vielleicht dem Biere die richtige Bitterkeit mittheilen; aber in Beziehung auf die antiseptische Wirkung stehen sie zurück. Es ist dies wohl dadurch zu erklären, dass bei der Darstellung der Extracte, namentlich dem Einkochen u. s. w., die wirksamen Stoffe eine chemische Veränderung erleiden. Das ätherische Oel des Hopfens hat auch nicht eine Spur von antiseptischer Wirkung. Wenn man der angewendeten Versuchsflüssigkeit einen Zusatz ätherischen Hopfenöles gab, welcher weit stärker ist, als er jemals im Biere sein kann, so wurde die Milchsäuregährung nicht im allergeringsten gehemmt. In dieser Hinsicht ist also das ätherische Oel unwirksam und es hat bei der Bierbereitung

keinen anderen Zweck, als dem Biere ein Aroma zu ertheilen, und auch in dieser Beziehung hat das ätherische Oel eine meist nur geringe Bedeutung, denn bei dem üblichen Verfahren wird die Würze mit dem Hopfen so lange gekocht, dass das ätherische Oel sich fast vollständig verflüchtigt.

Hayduck ist es auch bei noch so häufig wiederholten Versuchen nicht gelungen, den Bitterstoff vom Harze zu trennen; er ist daher zu der festen Ueberzeugung gelangt, dass das Harz selbst der bittere Stoff im Hopfen ist. Er hat den Hopfen mit Aether behandelt, das nach Entfernung des Aethers bleibende Harz mit 90procentigem Alkohol ausgezogen und dann durch Fällung mit Wasser zwei harzige Produkte von einander trennen können. Während der ganze Harzrückstand eine weisse Masse darstellt, kann man durch Auflösung in Alkohol und theilweises Füllen mit Wasser zwei Stoffe von einander trennen, nämlich ein weiches, fast flüssiges und ein festes Harz. Der Gerbstoff wird aus dem mit Aether erschöpften Hopfen dargestellt, indem man den Hopfen mit verdünntem Alkohol auszieht und mit einer Bleilösung fällt. Hierdurch wird der Gerbstoff vollständig niedergeschlagen und kann derselbe aus diesem Niederschlage leicht rein dargestellt werden. Die Versuche ergeben, dass eine gesättigte wässerige Lösung dieser Substanzen ebenso wirkt wie ein Hopfenauszug. Daher ist gar kein Zweifel, dass dem Hopfenharze die antiseptische Wirkung des Hopfens zuzuschreiben ist. Ob es das feste Harz allein ist, oder ob auch das weiche Harz dieselbe Eigenschaft besitzt, ist schwer zu entscheiden, weil eine vollständige Trennung der Harze sehr schwierig ist. Es ist zwar verhältnissmässig leicht, das feste Harz in reinem Zustande zu gewinnen; aber es ist sehr schwer, das weiche Harz von allen Spuren des festen zu befreien. Wenn man das weiche Harz auskocht, so ist immer noch denkbar, dass gewisse Mengen darin enthaltenen festen Harzes in Lösung gehen und dass dieses die eigentliche antiseptische Wirkung ausübt. Jedenfalls wurde aber gefunden, dass, wenn beide Harze mit heissem Wasser behandelt werden, sich eine überaus geringe Menge auflöst; aber diese Menge ist hinreichend, um der Flüssigkeit einen äusserst bitteren Geschmack zu geben und die Milchsäuregährung in derselben Weise zu hemmen wie ein Hopfenauszug. Der Gerbstoff hat selbst in erheblich grösseren Mengen, als derselbe im Biere vorkommen kann, keine Spur von antiseptischer Wirkung. Seine Bedeutung liegt nur darin, dass der Gerbstoff aus der Würze einen gewissen Antheil von Eiweissstoffen niederschlägt, welche im weiteren Verlaufe des Betriebes leicht zu einem Verderben des Bieres Veranlassung geben können. Endlich enthält der Hopfen noch einen in Wasser leicht löslichen, nicht bitter schmeckenden Extractstoff, welcher nothwendig in der Würze und im Biere enthalten sein muss. Derselbe vermag die Milchsäuregährung in keiner Weise zu hemmen. Von den mit Aether erschöpften und nicht mehr bitter schmeckenden Hopfen kann man eine noch so grosse Menge haben, ohne dass auch nur die allergeringste antiseptische Wirkung von dem mit

Aether ausgezogenen und entbitterten Hopfen ausgeübt wird. Es ist also wohl kein Zweifel vorhanden, dass nur das bittere Harz, welches in Aether und Alkohol in grosser Menge, in Wasser in sehr geringer Menge löslich ist, die Bakterien widrige Wirkung hervorbringt. In einer Flüssigkeit, in welcher eine starke Buttersäuregährung vorhanden war, konnte eine Hefegährung nach Zusatz einer ganz geringen Menge Hefe sich nicht entwickeln. Aber bei einem Vergleichsversuche, in welchem dieselbe Buttersäuregährung stattfand, während die Flüssigkeit genau die gleiche Hefemenge enthielt, fand gerade das Umgekehrte statt, als ein geringer Hopfenzusatz gemacht wurde. Die Buttersäuregährung wurde zum Stillstande gebracht und die alkoholische Hefegährung kam zur vollständigsten Entwicklung. Hierdurch ist also bewiesen, dass der Hopfen dem Buttersäurefermente gegenüber gerade dieselbe Wirksamkeit ausübt wie gegenüber dem Milchsäurefermente. Bei Zusatz von etwas Hopfenabkochung wurde auch die Fäulnissgährung zum Stillstande gebracht und die Hefe konnte sich entwickeln. — Bei Versuchen mit Essigbakterien war die Essiggährung um so stärker, je mehr Hopfenauszug die Flüssigkeit enthielt. Schon mit blossen Auge konnte man dies sehen; denn bekanntlich bilden die Essigbakterien eine Decke auf der Flüssigkeit und diese Decke war um so stärker, je grösser der Hopfenzusatz war. Möglich ist es, dass die Essigbakterien in ähnlicher Weise wie die Hefezellen Nutzen von den Bestandtheilen des Hopfens ziehen, dass sie gewisse Stoffe desselben zu ihrer Ernährung verwenden können und dass in Folge dessen die Essiggährung eine um so kräftigere ist, je mehr Hopfen die Flüssigkeit enthält. Aber mag dies der Fall sein oder nicht; jedenfalls scheint durch diesen Versuch erwiesen, dass der Hopfen die Essigsäure nicht zu hemmen vermag und dass im Allgemeinen der Hopfen nicht für alle in der Brauerei vorkommenden Bakterien ein Gift ist. Es ist daher von grosser Wichtigkeit, die einzelnen Bakterien genau auf dieses Verhalten zu studiren, damit der Brauer weiss, was er vom Hopfen in dieser Hinsicht zu erwarten hat.

M. Delbrück¹⁾ empfiehlt eine Mischung der Hopfensorten, da Hayduck gezeigt hat, dass feiner Geschmack und desinficirende Kraft keineswegs gleichmässig in verschiedenen Hopfensorten vorhanden sind. Noback und Rösicke berichten, dass erfahrungsgemäss bei Verwendung eines weichen Brauwassers viel weniger Hopfen erforderlich ist als bei hartem Wasser.

Deinhardt verwendete zu seinen Versuchen über das Hopfenkochen ein bei 85° hergestelltes Malz und Würzen von 12,5 Proc. Er erwähnt dies, weil Biere, mit hoch abgedarrtem Malze erzeugt, bedeutend stärker gehopft werden können, ohne den vollmundigen Geschmack einzubüssen, als die mit leichter gedarrtem Malze. Um die geringste Hopfengabe zu finden, ging derselbe von Zeit zu Zeit um 7 Grm. auf

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 273.

1 Hektoliter fertiger Würze zurück, damit sich die Trinker nach und nach an den süsseren Geschmack gewöhnen sollten. Diese Mindergabe konnte nun bis zu 160 Grm. auf 1 Hektoliter fortgeführt werden; dies würde einer einmaligen $1\frac{1}{2}$ stündigen Hopfenabkochung von 240 Grm. entsprechen. Die Biere wurden indessen als zu süsse bezeichnet und **Deinhardt** nahm an, dass das überhaupt die geringste zulässige Gabe ist. Er ging nun, um die höchste Hopfengabe zu finden, in derselben Art aufwärts und konnte diese Steigerung bis zu 305 Grm. für 1 Hektoliter fortführen. Die Biere wurden sämtlich $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht und hatten einen sehr strengen, kräftigen, aber doch noch prickelnd bitteren Geschmack; dieselben wurden, als sie 6 Wochen lagerten, allseitig als zu bitter bezeichnet. Nach 5 Monaten war der Geschmack dieser Biere ein vollständig anderer geworden: das strenge, prickelnde Bittere war einem aromatischen kräftigen Hopfenbitter und einem volleren Malzgeschmacke gewichen. Bei lange andauerndem Lagern und vielleicht durch eine Einwirkung des Alkoholes geht ein Theil des Hopfenharzes in aromatische Produkte über, während ein anderer Theil sich als Bodensatz niederschlägt und vielleicht auch einen Theil der Hopfenbittersäure mitreisst. Um nun die kürzeste Kochdauer zu finden, ging **Deinhardt** zurück bis auf $\frac{3}{4}$ Stunden und fand, dass der Geschmack bei mehrmaligem Kochen besser wurde, dass er ein kräftiger, prickelnder war, jedoch demjenigen von $1\frac{1}{2}$ Stunden mit Hopfen gekochten Bieren nachzustellen war. Bei $2\frac{1}{2}$ Stunden hatten die Biere einen widerwärtig bitteren, aromalosen, rauhen Geschmack. Ein 2 Stunden gekochtes Bier aber ähnelte in seinem bitteren Geschmacke ganz dem von den hohen Hopfengaben herrührenden. **Deinhardt** glaubt, dass man zuerst eine Zeit lang kochen müsse, um den zu weichen, fast ölig schmeckenden Hopfengeschmack der Würze durch Verflüchtigung zu entziehen, dann aber auch, dass man nicht zu lange kochen dürfe, damit der Zerfall der Stoffe Hopfenharz und Hopfenbitter nicht zu weit geht. Man wird auf dem Wege der mehrmaligen Hopfenabkochung die grösstmögliche Hopfenausbeute erzielen können, neben dem gewünschten aromatisch kräftigen Hopfengeschmacke. — Bei der nachfolgenden Besprechung werden von einigen Seiten ungünstige Erfahrungen mit dem mehrmaligen Auskochen des Hopfens berichtet. Andere verwenden mit Erfolg nach zweimaligem Sieden den Hopfen vom Lagerbiere zum zweiten Sude des Schankbieres, oder sie lassen den Braubiersud darüber laufen. In England wird das wiederholte Kochen des Hopfens bereits in grossartigem Maassstabe ausgeführt und zwar in der Form, dass man nicht zur Erzeugung der feinsten Qualitäten immer wieder den Hopfen von den vorhergehenden Gebräuen auskocht sondern dass man den Hopfen, welcher zu der starken Hopfengabe bei Bereitung des Ale, besonders des Export-Ale, benutzt worden ist, demnächst für die Hopfengabe beim Porter verwendet. Dieser Gebrauch ist heute thatsächlich in England allgemein verbreitet. Dies führt auf den Gedanken, dass das Wiederauskochen des Hopfens gewiss einen praktischen Werth haben dürfte, dass man aber nicht im Stande sein wird, hochfeine Biere

zu erzeugen, wenn man bis aufs Aeusserste die Bestandtheile des Hopfens ausnutzt.

M. Eichfelder in Nürnberg (*D. R. P. Nr. 33 318) beschreibt einen (wenig empfehlenswerthen) Apparat zur Absorption der Schwefligsäure für Hopfendarren.

Kühler. H. Kalai, Herzfeld u. Kohn in Budapest (*D. R. P. Nr. 33 361) wollen Maisch- und Bierwürze unmittelbar durch Ammoniakgas einer Absorptionseismaschine kühlen, welches durch in der Flüssigkeit liegende Röhren geführt wird ¹⁾.

Bei dem aus Kühlrohren und Rieselflächen zusammengesetzten Apparate von J. Blank in Heidelberg (*D. R. P. Nr. 33 367) liegen innerhalb der durch die wellenförmig gebogenen Aussenwände gebildeten Kanäle, durch welche das Kühlwasser strömt, an ihren Enden durch Krümmer verbundene Röhren, welche die zu kühlende Flüssigkeit zuerst durchfliessen muss, ehe dieselbe zum Herabrieseln an den beiden Aussenflächen des Apparates kommt. Das Kühlwasser durchfliesst die von den wellenförmigen Aussenwänden gebildeten Kanäle *e* (Fig. 252 und 253) von *h* nach *i* und andererseits von *k* nach *g*. Für die untere Abtheilung wird Eiswasser, für die obere Brunnenwasser verwendet.

Fig. 252.

Fig. 253.

|

Die zu kühlende Flüssigkeit tritt durch das Rohr *b* in das oberste Rohr *a* und durchströmt schlangenförmig sämtliche Rohre *a*, bis sie schliesslich unten aus diesen in das Rohr *d* tritt. Durch hydrostatischen Druck wird dieselbe nun in letzterem emporgetrieben und ergiesst sich bei *c* in

1) Dingl. polyt. Journ. 259 S. *39.

die Pfanne f , deren Boden mit zwei Reihen kleiner Oeffnungen versehen ist, durch welche dann die Flüssigkeit auf die Seitenflächen des Apparates tritt und an diesen herabrieselt, um sich in der Rinne l zu sammeln. Die Pfanne f ist doppelwandig und steht der hierdurch gebildete Hohlraum mit dem zu oberst liegenden Kanäle e in Verbindung. Das Kühlwasser tritt deshalb, nachdem es sämtliche Kanäle e durchlaufen, schliesslich in den Hohlraum der Pfanne f und läuft bei g aus diesem ab. Um ein Ueberlaufen der gekühlten Flüssigkeit zu verhindern, ist das Küken des Hahnes im Rohre b einerseits mit der Hülse m und andererseits mit dem Hebel o in feste Verbindung gebracht, so dass dasselbe beiden Theilen als Drehpunkt dient. In der Hülse m befindet sich die Metallkugel s , welche, je nachdem die Hülse die eine oder andere schiefe Stellung einnimmt, von der einen zu der anderen Seite in derselben rollt. Der Hebel o ist durch ein Gelenk mit der Stange q verbunden, an deren unterem Ende der Schwimmer r befestigt ist. An dem anderen Ende des Hebels o befindet sich zum Zwecke eines richtigen Auswiegens der ganzen Vorrichtung das Gegengewicht t . Bei geöffnetem Rohre b befindet sich der Schwimmer r nahezu am Boden der Pfanne l . Beim allmählichen Steigen der Flüssigkeit in letzterer wird auch der Schwimmer in die Höhe gedrückt, wodurch dann in weiterer Folge die mit dem Hebel o gemeinsam an dem Küken des Hahnes befestigte Hülse m aus der geneigten in eine mehr wagerechte und endlich in die entgegengesetzte schiefe Stellung gebracht wird. Die in letzterer befindliche schwere Metallkugel wird in Folge dessen von der einen Seite zu der anderen laufen und nun vollends die Hülse nach dieser Seite hin niederdrücken, so dass in Folge dessen, dass sich hierbei das mit der Hülse fest verbundene Küken des Hahnes dreht, das Zuflussrohr b abgesperrt wird. Der Zufluss desselben wird erst dann neuerdings beginnen, wenn man der Vorrichtung wieder die erstere Stellung gegeben hat.

W. Lawrence in London (*D. R. P. Nr. 28 200) beschreibt Versteifungen an Wellblechen für Wellblechkühlapparate, F. Klier in Urfahr (*D. R. P. Nr. 33 032) Rohrköpfe an Berieselungskühlern.

Der Kühlapparat von J. Fischer in Wien (*D. R. P. Nr. 31 794) besteht aus zwei oder mehreren neben oder über einander liegenden, mit einem Rahmen versehenen hohlen Kühlwänden, welche unter einander durch Anpressen, durch Schrauben oder dergleichen dicht verbunden sind.

Nach F. Hochmuth in Dresden (*D. R. P. Nr. 32 415) bewegt sich die Flüssigkeit in der Vertiefung gewellter Bleche hin und her, während das Kühlwasser den Apparat in entgegengesetzter Richtung durchströmt.

Bei dem Kühler von S. Baumgärtner in Berneck (*D. R. P. Nr. 32 673) liegen in horizontal neben einander im Zickzack laufenden Wasserrinnen w mit einigem Abstände offene Rinnen r (Fig. 254 [S. 846] Querschnitt, Fig. 255 Oberansicht), welche die Bierwürze durchströmt, während ihr in den Wasserrinnen das Kühlwasser entgegenfliesst. Die Wasserrinnen sind gemeinschaftlich durch Platten p mittels Schrauben s verschlossen.

Schwabe¹⁾ empfiehlt für kleinere Brauereien den Fortfall der Kühlschiffe.

E. Grönlund²⁾ findet, dass in der Würze auf den Kühlschiffen zu jeder Jahreszeit wilde Hefearten vorkommen und in die

Fig. 254 und 255.



Gähräume hinübergeführt werden können, dass sie aber gewöhnlich nur in geringer Menge auftreten. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die Gefahr am grössten, wo die Kühlschiffe sich in der Nähe von Fruchtbäumen befinden. Auf der Brauerei Neu-Carlsberg hat die Würze in der letzten Zeit nur des Nachts auf den Kühlschiffen gestanden. Inwiefern dies praktische Bedeutung hat, kann augenblicklich nicht mit Sicherheit ermittelt werden; es ist aber sehr wahrscheinlich, da die Luft bei Tag weit mehr mit Staub erfüllt ist als des Nachts.

Nach M. Delbrück³⁾ äussert sich der Einfluss der Bakterien auf den Charakter der untergährigen Biere vor dem Kochen der Würze, durch welches sie wohl sämtlich getödtet werden, dann auf dem Kühlschiffe, durch unreine Gefässe und Bakterien haltige Stellhefe. Kommen die im Malze befindlichen Bakterien während des Maisch- und Läuterprocesses zur Entfaltung, so bilden sich je nach Art derselben Milchsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Ameisensäure, geringe Mengen der verschiedensten Alkohole (Fuselöle) u. s. f. Durch die Erzeugung der vorgenannten Stoffe, welche zum Theile sehr stark riechende und schmeckende Eigenschaften haben, ist ein Einfluss auf den Charakter der Biere mit Sicherheit anzunehmen. Dieser Einfluss braucht nicht immer ein schlechter zu sein; es ist immerhin möglich, dass z. B. Buttersäure, welche in bemerkbaren Mengen einen entschieden unangenehmen Geruch verbreitet, in den kleinsten Dosen dem Biere etwas Pikantes verleihen kann. Ameisensäure hat für manche Gemüther sogar etwas entschieden Anziehendes; darin ist aber der Geschmack verschieden. — Jedes Bier hat und muss eine gewisse Menge Säure enthalten; durch die Art dieser Säure ist der Charakter des Bieres jedenfalls mit bedingt. Ein Theil der Säure stammt aus dem Malze, da die in jedem normalen Malze vorhandenen Säuren zum Theile durch Bakterienwirkung auf der Tenne während des Keimprocesses erzeugt werden. Somit sind auch von diesem Gesichtspunkte aus schon dem eigentlichen Brauprocess, besonders bei Kaufmalz, so fern liegende Verhältnisse als die Tennenbehandlung des Malzes von Bedeutung. Beim Maisch- und Läuterprocess können diese Bakterien dann je nach angewandeter Temperatur verderblich auf das Bier einwirken. Es ist daher ein sorgfältiges Waschen

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 724.

2) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1885 S. 714.

3) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 206.

der Gerste, eine nicht zu warme Führung des Haufens und das Putzen des fertigen Malzes dringend zu empfehlen.

Das Rothwerden des Weissbieres wird nach Delbrück¹⁾ durch Kugelbakterien von der Form der *Sarcina* veranlasst. Wenn er nicht fürchtete, dass der Hopfen gegen die *Sarcina* wirkungslos ist, würde er vorschlagen, bei Weissbier einen Hopfen zu versuchen, welcher reich ist an desinficirender Kraft, ohne zu starke Bitterkeit zu verursachen, und dann vielleicht den Hopfen schon etwas früh beim Maischprocesse zuzugeben. Zwischen der untergährigen und der Weissbier-Brauerei besteht ja der Unterschied, dass bei der Untergährung der ganze Maischprocess ohne Zusatz von Hopfen verläuft, und letzterer erst hinzukommt, wenn gesiedet werden soll, während in der Weissbierbrauerei, wo auch mit 2 Maischen gearbeitet wird, der Hopfen schon während des Maischprocesses hinzugesetzt wird. Dies geschieht deshalb, weil man die Erfahrung gemacht hat, dass schon während des Maischprocesses Säuerung eintritt. Diese Säuerung ist bei obergährigem Biere so sehr gefährlich, weil viel weniger Hopfen gegeben wird, die Gährung bei höherer Temperatur verläuft und weil die Würze gar nicht gekocht wird. Man setzt nun den Hopfen erst dann zu, wenn die Maische schon auf 40° kommt. Delbrück schlägt vor, den Hopfen vorher mit Wasser anzusieden, diesen Hopfenabsud mit kaltem Wasser zu vermischen und gleich beim ersten Einmaischen hinzuzufügen, um von vorn herein die Entwicklung der Bakterien auszuschliessen. Es empfiehlt sich ferner, den gequellten Weizen zu waschen, um denselben von Bakterien zu befreien. — Von anderen Seiten wird hervorgehoben, dass es wichtig sei, das Weissbier so schnell als möglich vom Kühlschiffe herunterzunehmen und die Hefe häufig zu wechseln.

S. Huth²⁾ macht ausführliche Mittheilungen über die *Sarcina*. Darnach hat sich gezeigt, dass dieselbe durch schlechtes Wasser und Eis in die Brauerei eingeschleppt wird.

Besonders bedenklich für Gärkeller ist das sogen. Brainard-system. Selbst bei guter Einrichtung wird nach kürzerer oder längerer Zeit die Decke theilweise von Schmutz verstopft und es passirt leicht, dass Eiswasser in die darunter stehenden Bottiche träufelt und das Bier und die Hefe verunreinigt. Das Eiswasser tröpfelt stetig und ohne Unterlass in die unterliegenden Rinnen, und selbst, wenn diese mit Vorsicht gereinigt werden, ohne dass etwas in die Bottiche kommt, so kann man doch nicht verhindern, dass fortwährend kleine Tröpfchen in das gährende Bier spritzen, was im Laufe der Zeit schon gefährlich werden kann. Von der Richtigkeit dieser Behauptung kann man sich leicht überzeugen durch Anbringen einer Glasplatte unter einer hölzernen Rinne. Gegen diese beiden erwähnten Uebel kann man sich freilich einigermaassen schützen durch Anbringen von schrägen Dächern über die Bottiche. —

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 295.

2) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1885 S. 861 u. 981.

Wenn das überliegende Eis geschmolzen ist, trocknen Rinnen u. s. w. aus, und wenn man nun im Herbst die Eisbehälter öffnet, um sie auszutrocknen, führt der Luftzug einen Theil des Staubes mit dessen Verunreinigung von Bakterien und Hefe u. a. m. in die Gährräume und in das Bier. Das Gleiche kann der Fall werden beim Reinigen der Rinnen, sowohl im Eisraume wie im Gährlokal. Wenn man nun weiss, was alles im Eiswasser enthalten ist und hinterlassen wird, so darf man behaupten, dass das Brainardsystem im Gährkeller eine grosse Gefahr in sich birgt. Wenn hierzu noch kommt, dass die Sarcina ein fast ebenso gefährlicher Feind wie die Flughefe ist und wie diese im Eiswasser enthalten ist, muss man, wo man mit Brainarddecken arbeitet, mit der äussersten Vorsicht zu Werke gehen.

O. Reinke¹⁾ hat wiederholt den schädlichen Einfluss der Sarcina namentlich auf Weissbier beobachtet.

Zur Verhütung von Schimmel- und Kahmbildungen auf gährungsfähigen oder vergohrenen Flüssigkeiten behandelt J. P. A. Vollmar in Kempten (D. R. P. Nr. 30 451) geschabtes Wachs oder Korkmehl mit Schwefligsäure in Gasform und rührt dasselbe oder saure schwefligsaure Salze oder Salicylsäure, trocken oder in Spiritus gelöst, in erweichtes Wachs ein, presst aus dem gemischten Wachse Platten, zerschneidet sie zu Würfeln und gibt den letzteren durch Rollen eine mehr oder weniger kuglige Form. Diese antiseptischen Pillen schieben sich nicht unter einander und bleiben nicht an den Fasswänden hängen, wenn sie auf die Oberfläche der zu conservirenden Flüssigkeit gestreut werden, um eine schützende Decke zu bilden, welcher Uebelstand dem bekannten ähnlichen Nessler'schen Präparate anhaftete.

Versuche von Kempe²⁾ bestätigen, dass durch das Herführen der Hefe oder Trockengeben wesentliche Unterschiede weder in der Qualität des Produktes noch in der Wirkungsweise der Hefe hervorgerufen werden, und dass mit der Zunahme des Stickstoffgehaltes der Hefe der Vergährungsgrad, geringe Schwankungen abgerechnet, hervorgerufen durch Temperaturunterschiede im Gährraume, gleichfalls eine Steigerung erfährt.

Lässt man nach E. Jonassen in Skien (D. R. P. Nr. 33 116) die Gährung unter gleichzeitigem Zusatz von Ober- und Unterhefe in passenden Verhältnissen vor sich gehen, so erhält man ein Bier, das sehr haltbar und doch weniger alkoholhaltig ist. Nachdem die Würze auf 6 bis 8°, abgekühlt ist, nimmt man zu jedem Hektoliter Würze von 13 Proc. Extractgehalt 175 Grm. gute Oberhefe und ebenso viel Unterhefe, nachdem man dieselben je in 0,5 Liter Würze gut verrührt hat, und mischt dann die gesamte Flüssigkeit tüchtig durch einander. Die Gährung ist etwas hitziger als beim gewöhnlichen bayerischen

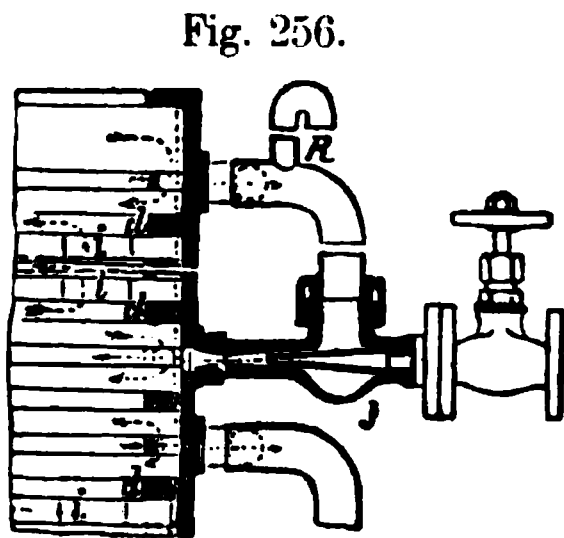
1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 748.

2) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 433.

Bier, man muss daher die Temperatur, wenn sie sich 8 bis 13° nähert, mit Hülfe von Kühlvorrichtungen im Laufe von 2 Tagen auf 7°, dann aber, allmählich verlangsamt, in 16 bis 17 Tagen vom Beginn der Gährung an (in welcher Zeit die ganze Hauptgährung verläuft) auf 5 bis 4° herunterbringen. Zur Nachgährung, die nie ausbleibt, selbst wenn die Temperatur im Lagerkeller nur 1 bis 2° beträgt, kann man das Bier in gewöhnlichen oder auch in gepichteten Fässern aufbewahren, die etwas weniger hoch als sonst gefüllt sind. Wünscht man ein alkoholreicheres Bier herzustellen, so nimmt man etwas mehr Unterhefe zum Ansetzen, für extracthaltigeres Bier aber vergrössert man den Zusatz von Oberhefe, so dass man also die Qualität des Bieres nach Belieben reguliren kann.

Um in Pichapparaten eine gleichmässige radial gerichtete Luftströmung zu erzielen, führt A. Wernicke in Halle a. S. (*D. R. P. Nr. 34 222) die Luft central in den Apparat ein und zwar mit Hilfe eines Rohres, welches in den achsial angeordneten Füllschlauch mündet ¹⁾.

Der Pasteurisirapparat von E. Theisen in Leipzig (*D. R. P. Nr. 32 654) ist aus zwei zusammenstossenden Wellblechen gebildet, welche zwischen Holzplatten eingeschlossen sind. Das zu erwärmende Bier bewegt sich in den Räumen zwischen beiden Wellblechen, während das als Heizmittel dienende heisse Wasser die Räume zwischen den Wellblechen und dem Holzmantel anfüllt. Die Verbindung der Wellenräume für das Bier wird durch Ausbiegungen *d* (Fig. 256) der Stirnwände, diejenige der Wellenräume für das Heizwasser durch Eindrückungen *i* in den Wellblechseiten hergestellt. Das Heizwasser wird durch einen Injector *J* gleichzeitig heiss und in Bewegung erhalten, indem es dem Bier entgegengetrieben wird. Das durch hinzukommendes Condensationswasser überflüssig werdende Heizwasser tritt oben aus dem offenen Rohr *R* aus (vgl. J. 1884. 997).



Die Haltbarkeit des Bieres bespricht M. Schwarz ²⁾.

Die Brauerei Neu-Carlsberg beschreibt G. Rosing ³⁾. — Die Einrichtung der Brauerei von J. Böttzow in Berlin wird kritisiert ⁴⁾.

Die Herstellung des Berliner Weissbieres bespricht H. Schröder ⁵⁾. Da der Weizen eine dünnere Hülse hat, als die Gerste, ist auch die Weichdauer eine kürzere, als bei dieser, 48 Stunden durchschnittlich, je nachdem die Temperatur des Weichwassers höher oder nie-

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 259 S. *361.

2) Der prakt. Bierbrauer (amerik.) 1885 S. 673.

3) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1885 S. *45.

4) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. *665 u. 708.

5) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 155.

driger ist, etwas kürzere oder längere Zeit. Doch soll man sich ängstlich vor Ueberweiche, welche unausbleiblich, ganz abgesehen von anderen Nachtheilen, zur Schimmel- und Glasmalzbildung führt, in Acht nehmen. Besser auf alle Fälle: zu wenig, als zu viel Weiche. Auf der Tenne lässt sich ja dem Mangel durch Spritzen mit der Giesskanne vor dem Haufenarbeiten mit Leichtigkeit abhelfen. Bekannt dürfte es sein, dass der Weizen auf der Tenne viel schneller, als die Gerste wächst. — Der Nasshaufen, welcher etwa 50 bis 60 Centim. hoch aufgesetzt wird, spitzt bei mittlerer Tennentemperatur und genügender Weiche schon innerhalb 10 bis 15 Stunden. Dem Jungstück ist, eben wegen des schnellen Wachsens, besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, um ein Warmwerden und Verfilzen des Haufens (wodurch die Schimmel- und Milchsäurebildung oft in einer Weise begünstigt wird, dass letztere auf der Tenne schon durch den Geruch wahrnehmbar ist) zu verhüten. Früher war es in den Berliner Weissbierbrauereien allerdings sehr üblich „Filzmalz“ mit recht langem Gewächs herzustellen, weil es angeblich besser abläutert. Glücklicherweise hat diese Mälzerei auf warmen Schweiss der in den bayerischen Brauereien allgemein üblichen Methode, auf kalten Schweiss zu mälzen, längst Platz gemacht und blankere, haltbarere Biere sind die Folge. — Den Althaufen lässt man gewöhnlich etwas zusammengreifen, doch so, dass er durch tüchtiges Mengen klar zu machen ist. In 4 bis 5 Tagen hat das Malz die gewünschte Auflösung und wird, womöglich nach voraufgegangener Schwelke, recht vorsichtig in 12 Stunden bei 63 bis 75° gedarrt. Von vorn herein sei bemerkt, dass in den vielen Berliner Weissbierbrauereien nach den verschiedensten Maischmethoden gearbeitet, und fast mit allen ein gutes Bier hergestellt werden kann. Der Eine maischt kalt ein und hält an drei Maischen fest, der Andere maischt warm ein und macht ebenfalls drei Maischen oder begnügt sich mit zwei Maischen; der dritte hält die Pfannenmaische für das Vortheilhafteste. Daraus geht hervor, dass die Art des Maischens von geringerer Bedeutung für die Herstellung des Berliner Weissbieres ist, als man gewöhnlich annimmt. Ebensowenig spielt das Wasser hierbei, vorausgesetzt, dass es im Allgemeinen den Bedingungen für ein gutes Brauwasser entspricht, die ihm zugeschriebene hochwichtige Rolle, wie die Analysen des Brauwassers verschiedener Berliner Weissbierbrauereien von gutem Ruf bekunden. Das eine Wasser ist als hart zu bezeichnen, das andere ist entschieden weich; vielfach wird Leitungswasser allein oder mit Brunnenwasser zusammen verwendet. — In den bedeutendsten Weissbier-Brauereien Berlin's wird das nicht zu fein geschrotene Malz (1 Th. Gersten- auf 3 Th. Weizenmalz) durch den Vormaischer mit kaltem Wasser dick eingemaischt und sehr allmählich aufgebrüht, bis die Temperatur von 48° erreicht ist. In die noch zum dritten Theil oder bis zur Hälfte mit kochendem Wasser gefüllt bleibende Pfanne wird darauf der Hopfen gethan und $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Auf 100 Th. Malz werden, je nach Qualität, $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ Th. Hopfen genommen, halb Altmärker (aus Gardelegen), halb bayerischer oder guter Posener (aus Neutomischel). Nach dem Hopfenkochen kommt

die erste Maische (nicht Dick-, sondern Lautermaische) in die Pfanne, wird sammt der Hopfenbrühe zum Kochen gebracht, so dass sie einige Minuten hochwallt, und soweit langsam in den Maischbottich abgelassen, bis unter fortwährendem Maischen die Temperatur auf 60° gestiegen ist. Darauf wird die erste Dickmaische geschöpft, gleich der Lautermaische ebenfalls bis 5 Minuten lang gekocht, und die Maische im Bottich damit auf 69° gebracht. Nachdem auch die zweite Dickmaische zum Kochen gebracht ist, wird mit 75° abgemaischt. Nach dreiviertel- bis einstündiger Ruhe wird abgeläutert und die Würze sogleich auf das Kühlschiff gepumpt, von wo sie gleichmässig und ununterbrochen, über Berieselungs- oder durch Röhrenkühler geleitet und auf 15 bis 17° abgekühlt, in den Sammelbottich, der zugleich Anstell- und Zapfbottich ist, abfließt. — Schwierigkeiten beim Abläutern hat man nur dann, wenn das Malz zu fein geschrotet, oder wenn es schlecht gewachsen und schlecht gedarrt war. Die Würze von gutem Malz läuft so schnell und so blank wie die Gerstenmalzwürze, schmeckt sehr süß und, in Folge des Hopfens, zugleich etwas bitter. Auch die Nachgüsse, deren man so viele macht, bis die gewünschte Verdünnung der Würze im Sammelbottich erreicht ist, nämlich 12 Proc. B., laufen schnell und blank, zuletzt wie klares Wasser, und sind ausserordentlich bitter. Der letzte Nachguss darf, wenn richtig gearbeitet wurde, nicht mehr als 1 bis 1,5 Proc. am Saccharometer zeigen.

Die Gesamtwürze im Sammelbottich, gewöhnlich Anstell- oder kurzweg „Stellbottich“ genannt, wird etwa 5 Minuten lang mit Krücken kräftig aufgezogen, um die schwere Vorderwürze mit den Nachgüssen gründlich zu mischen und eine richtige Saccharometeranzeige zu haben. Bei grösseren Gebräuen und Würzemengen ist es nöthig, dies Durchkrücken mehrmals vornehmen zu lassen, um eines gleichmässigen Procentgehalts der Würze sicher zu sein. Wie schon erwähnt, wird das Berliner Weissbier durchschnittlich mit 12 Proc. B. gebraut. Nur das „Märzbier“, sogenannte, weil es im März gebraut wird, hat eine Würze von 15 bis 16 Proc. Balling. — Die günstigste Anstelltemperatur wird im Sommer die von 15° sein. Im Winter stellt man bei 18 bis 20°, ja noch höher, an, da sich die Würze, bis sie „ankommt“, in dem weiten, grossen Stellbottich sehr schnell abkühlt. Die Hefe wird entweder hergeführt, oder, mit etwas Würze gemischt, tüchtig mit einer Ruthe gepeitscht und dann mehrmals aufgezogen. Nach dem Zeuggeben wird die Würze im Stellbottich nochmals kräftig durchgekrückt. Dasselbe geschieht, bevor das „angekommene“ Jungbier am nächsten Morgen auf die in Berlin als Transportfässer allgemein üblichen Tonnen abgefüllt oder in die Gährbottiche abgelassen wird. Letztere haben einen Inhalt von 1,5 bis 20 Hektoliter und in der Regel eine mehr flache, wannenartige als hohe Form, die grösseren namentlich. Doch vermeidet man es möglichst, viel Bier in einen Bottich zu bringen, weil es dann, selbst mit Hilfe von Schwimmern und Eis, sehr schwer ist, die im Verlauf der Gährung äusserst schnell und hoch steigende Temperatur nach Wunsch zu reguliren und klares, haltbares Bier zu erzielen. Wilde warme Gährungen liefern trübes,

„schlappes“ Bier, das steht fest. — Ungefähr 8 bis 10 Stunden nach dem Anstellen erhält das Bier eine dichte weisse Rahmdecke, welche aber nach einigen Stunden eine schmutzig-bräunlichgelbe Färbung annimmt. Das ist die „Pichbärme“, so genannt, weil sie von den Schuhmachern als Klebemittel benutzt und viel begehrt wird. Dieselbe wird beim Fortschreiten der Gährung während der nächsten 15 bis 20 Stunden als schmierige, klebrige Masse nach oben hin ausgeschieden und von Zeit zu Zeit mit einem Sieblöffel von der höher und höher steigenden Schaumdecke abgenommen. Von Wichtigkeit ist es, dies zu thun, ehe der Hefetrieb erscheint, da sonst die Hefe durch die Pichbärme verunreinigt würde. Anfangs locker und schaumig, wird die nun durchbrechende Hefe im Verlauf der nächsten 24 bis 36 Stunden eine teigige, gelblichweisse Masse, die zu weiterer Verwendung als Anstellhefe behutsam mit dem Sieblöffel abgenommen wird, oder beim Abziehen des fertigen Bieres, des sogenannten „Ausstoss“, auf dem Boden des Bottichs bleibt und mit der Bodenhefe zusammen als Bäckerhefe verkauft wird. In drei Tagen ist die Hauptgährung beendigt. Das Weissbier attenuirt sehr stark, denn es zeigt gewöhnlich nur noch 4 bis 4,5 Proc. B., häufig, nach stürmischer Gährung besonders, noch weniger. Die Nachgährung vollzieht sich bekanntlich auf Flaschen oder Steinkruken. Der Ausstoss wird zu dem Zweck mit dem vierten Theil Jungbier angestellt; soll das Bier sich länger halten und später flaschenreif werden, so setzt man nur halb soviel Frischbier zu. Nach 8 bis 14 Tagen ist es trinkbar, hält sich aber 4 bis 6 Wochen in kühlen Kellern recht gut; das „Märzbier“ hält sich sogar ein Jahr lang, schmeckt dann aber stark weinsauer. Eine Hauptbedingung sind recht gute Korke, welche mit Bindfaden über Kreuz verschnürt werden, um das Heraustreiben durch den sich entwickelnden, starken Kohlensäuredruck zu verhüten. Höchst unangenehm sind die Krankheitsercheinungen des „Langwerdens“ und das „Rothwerden“ des Weissbieres, deren Ursachen noch nicht feststehen. — Falsch ist die Angabe, dass dem Weissbiere Weinsäure zugesetzt werde; der weinsäuerliche Geschmack rührt lediglich von Milchsäure und Kohlensäure her. — Ein Berliner Brauer ¹⁾ erhielt rothes Weissbier nur bei Verwendung von Brunnenwasser, nie mit Leitungswasser.

Nach Lintner ²⁾ hat sich das Spunden des Bieres mit flüssiger Kohlensäure bewährt.

G. Holzner ³⁾ bespricht die wirthschaftliche Lage der Bierbrauerei in Bayern.

Nach A. Erhard ⁴⁾ ist das Bier in Frankreich meist schlecht, arm an Kohlensäure und liegt wie Blei im Magen. Er empfiehlt nun die Herstellung von sogen. Champagnerbier: Helles gutes Bier wird bis

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 181.

2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 99.

3) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 193.

4) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 485.

auf etwa 10° abgekühlt, damit sich Glutin und ähnliche Stoffe ausscheiden; dann wird für je 1 Liter Bier 0,8 bis 1 Grm. reiner Zucker zugesetzt, um den Geschmack zu verbessern und die Schaumhaltung zu vergrössern; nun wird unter einem Drucke von 3 bis 3,5 Atmosphären mit Kohlensäure gesättigt (am besten flüssige Kohlensäure von Kunheim u. Comp. in Berlin), in bekannter Weise auf Flaschen gefüllt, diese gut verkorkt und verschnürt, etwa 8 Tage liegend in einem kalten Keller aufbewahrt und kann dann wie Champagner getrunken werden.

Untersuchung. Zur Bestimmung des Stickstoffes in Gerste, Hefe u. dgl. wurde von J. Kjeldahl (vgl. J. 1883. 1008) etwa 1 Grm. der Probe mit etwa 10 Kubikcentim. Schwefelsäure 2 bis 3 Stunden lang erhitzt, zur vollständigen Oxydation etwas Kaliumpermanganat zugesetzt und das gebildete Ammoniak mit Natronlauge abdestillirt. — Nach M. Märcker¹⁾ hat sich das Verfahren bewährt. Während eine Verbrennung mit Natronkalk 15 Pf. für das Verbrennungsrohr, 13 Pf. für Natronkalk und 19 Pf. für Leuchtgas, zusammen 47 Pf. erfordert, kostet eine Bestimmung nach Kjeldahl nur 16,6 Pf., davon 7 Pf. für Gas. Das Verfahren beansprucht auch weniger Arbeit, so dass zwei Personen täglich 48 Bestimmungen ausführen können. Vortheilhaft ist ferner, dass die Proben nicht besonders gepulvert zu werden brauchen, ja dass man selbst Flüssigkeiten, z. B. Würze nach dem Einkochen, in dem Versuchskolben selbst untersuchen kann.

Nach Reinke²⁾ ist dieses Verfahren namentlich für Hefenuntersuchung viel genauer als das Natronkalkverfahren. Für Würzeuntersuchung ist zu empfehlen, diese zunächst mit etwas Hefe zu vergähren. Man braucht nur wenige Hefezellen auf 100 Kubikcentim. zu verdünnen und davon einige Tropfen auszusäen; nach einigen Stunden schon ist die Würze weit genug vergohren, um sie mit 2 bis 4 Tropfen Schwefelsäure in dem Trockenapparate eindampfen zu können; nachher geht die Verbrennung ausserordentlich schnell vor sich (vgl. S. 921).

Nach A. Bertschinger³⁾ wird der Säuregehalt des Bieres am sichersten dadurch bestimmt, dass man 10 Kubikcentim. des von Kohlensäure befreiten Bieres in 10 Kubikcentim. Zehntelnatron bringt und unter Benutzung von Lackmus mit Zehntelschwefelsäure zurücktitrirt. Schweizer Biere enthalten 0,12 bis 0,22 Proc. freie Säure, auf Milchsäure berechnet.

Ein Brauer in Velden, Niederbayern, hatte Samenhefe mit Salicylsäure versetzt, vor der Verwendung aber wieder gewässert, wurde jedoch trotzdem zu 180 M. Strafe verurtheilt. In Folge Berufung fand die zweite Verhandlung am 10. Februar d. J. statt, welche mit Freisprechung endete, namentlich weil Holzner im Gegensatze zu Emmerich be-

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 190.

2) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 191.

3) Bericht an die Gesundheitscommiss. der Stadt Zürich 1885.

wies, dass durch das öftere Abwässern die gesammte Menge der zugesetzten Salicylsäure wieder aus dem Zeuge entfernt war. Ferner ist die Hefe nicht bestimmt, ein Bestandtheil des Bieres zu werden, sondern ist nur Hilfsstoff. Wenn die Hefe mit Salicylsäure gereinigt, diese Säure aber hernach durch Abwässern wieder entfernt wurde, so ist nichts von der zugesetzten Substanz in den Auszug aus Malz und Hopfen gelangt, oder Bestandtheil des Bieres geworden. Da nun von der Säure nichts in das Bier gelangt ist, so konnte dieses eine Aenderung in seiner Beschaffenheit nicht erhalten. — *Holzner*¹⁾ hat ferner nachgewiesen, dass bei der Gährung ein verhältnissmässig grosser Theil der Salicylsäure verschwindet. Als 1 Hektoliter Würze mit 3 Grm. Salicylsäure beim Anstellen versetzt wurde, fanden sich im Biere nur Spuren, jedenfalls weniger als 0,5 Grm. wieder vor, so dass also mindestens 2,5 Grm. verschwunden waren.

Nach *Hilger*²⁾ werden zum Nachweise der Salicylsäure im Biere 100 Kubikcentim. Bier mit 5 Kubikcentim. verdünnter Schwefelsäure (1:10) angesäuert und dann annähernd mit gleichen Mengen Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Ausschüttelung wird im Scheidetrichter von der wässerigen Schicht getrennt und durch ein ätherfeuchtes Filter filtrirt, der Aether abdestillirt und der Destillationsrückstand mit wenig Wasser, dem einige Tropfen Alkohol zugesetzt sind, aufgenommen. Diese Lösung wird mit einem Tropfen einer Kupfersulfatlösung versetzt, aufgeköcht, hierauf mit wenig Eisenchloridlösung versetzt und nochmals aufgeköcht. Die nach Absetzen des hier stets entstehenden Niederschlages oder nach Filtriren erhaltene Flüssigkeit zeigt beim Vorhandensein der geringsten Mengen Salicylsäure die charakteristische Salicylsäure-Färbung.

*E. Prior*³⁾ befürwortet einen Zusatz von Salicylsäure nur für die im Brauen begriffenen und für solche fertigen Biere, welche für die Ausfuhr nach jenen Ländern bestimmt sind, in denen ein Zusatz von Salicylsäure nicht verboten ist. — Nach Demselben⁴⁾ ist es nachgewiesen, dass die Salicylsäure in der Mälzerei, dem Sudverfahren, zur Conservirung der Hefe, zur Regelung der Gährung und Haltbarmachung der Biere für das Brauwesen ein willkommenes Hilfsmittel bietet. Namentlich für die Erhaltung leichter und billiger Biere, sowie zur Haltbarmachung der für den überseeischen Transport bestimmten Biere soll Salicylsäure durchaus unentbehrlich sein. Die dem Getreide beim Mälzen zugegebene Salicylsäure wird grösstentheils mit dem Weichwasser ausgewaschen, der Rest

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 61.

2) Correspondenzbl. bayer. Vertr. d. angewend. Chem. 1885 S. 17.

3) Erlaubtes und Verbotenes im bayerischen Brauereiwesen (Würzburg 1885).

4) Denkschrift betr. die Verwendung der Salicylsäure in der bayerischen Bierbrauerei (Würzburg 1886).

verflüchtigt sich beim Darren. Die der Würze zugesetzte Salicylsäure wird grösstentheils bei der Gährung abgeschieden.

Nach Versuchen von M. Schwarz¹⁾ kann man, um Bierwürzen oder Ruhbier vor den Angriffen von Spaltpilzen zu schützen, unbeschadet der Haupt- oder Nachgährung in dem Zusatze von Salicylsäure bis 16 Grm. auf 1 Hektoliter gehen. Dasselbe gilt auch für Bierwürze auf dem Kühlschiffe.

Nach Willemer²⁾ kann ihre Verwendung in den Bierbrauereien Bayerns lediglich vom Standpunkte des Malzaufschlaggesetzes aus beanstandet werden.

H. Vogel³⁾ unterscheidet, ob Bier mit Salicylsäure versetzt ist, damit es gesund bleibt, oder ob bereits krankes Bier nothdürftig durch Salicylsäure zum Genusse hergerichtet wird. Nur im letzteren Falle liegt eine gewinnstüchtige Täuschung des Publikums vor.

Um die Bedeutung des Süssholzes in der Brauerei beurtheilen zu können, prüfte R. Kayser⁴⁾ den Grad von Süssigkeit der glycyrrhizinsäuren Salze und fand, dass der vergohrene wässerige Auszug von 2 Grm. Süssholz noch im Stande ist, einem Liter Wasser den charakteristischen süssen Geschmack des Süssholzes zu verleihen. Gegenversuche, welche mit Lösungen von weissem Kandiszucker angestellt wurden, ergaben, dass 1 Kilogrm. Süssholz den gleichen Süssigkeitswerth besitzt wie 8,5 Kilogrm. Kandiszucker; 1 Kilogrm. Glycyrrhizin entspricht sonach in runder Zahl 140 Kilogrm. Kandiszucker; da nun das Glycyrrhizin nicht wie Kandiszucker durch die Gährung in Weingeist und Kohlensäure zerlegt und sodann unverändert in der damit versetzten Flüssigkeit vorhanden bleibt, macht ein Zusatz von 1 Kilogrm. Süssholzwurzel zu 500 Liter Würze das erzielte Bier um etwa soviel süsser, als wenn letzterem 8,5 Kilogrm. Kandiszucker zugesetzt worden wären. Vergleichende Proben, welche mit Bier ohne und mit vergohrenem Süssholzauszuge in den entsprechenden Mengenverhältnissen ausgeführt wurden, bestätigen das Gesagte. Es ist sonach das Süssholz in der Bierbrauerei nicht nur als Klärmittel etwa wie Hausenblase, sondern auch in hervorragendem Maasse als Malzsurrogat zu betrachten. — Zum Nachweise eines Süssholzzusatzes wird 1 Liter Bier im Dampfbade auf die Hälfte eingedunstet und nach dem Erkalten mit einer hinreichenden Menge concentrirter Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag wird nach 12 bis 24 Stunden auf einem Faltenfilter gut mit Wasser ausgewaschen, dann in einen Kochkolben gespült, so dass das Ganze etwa 300 bis 400 Kubikcentim. beträgt; hierauf wird eine Stunde lang im Dampfbade erhitzt und in die noch heisse Flüssigkeit Schwefel-

1) Amerikan. Bierbr. 1885 S. 5.

2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 90.

3) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 197.

4) Mittheil. des bayer. Gewerbemus. 1885 S. 14.

wasserstoff eingeleitet bis zur vollständigen Zerlegung der Bleiverbindungen. Nach mehrmals tüchtigem Umschütteln bringt man die völlig erkaltete Flüssigkeit auf ein Faltenfilter und wäscht bis zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs. Das auf dem Filter verbleibende Schwefelblei enthält die Glycyrrhizinsäure des Süssholzes. Das ausgewaschene Schwefelblei spült man mit 150 bis 200 Kubikcentim. 50proc. Weingeist in einen Kochkolben, erhitzt zum Sieden und filtrirt. Das Filtrat wird auf einige Kubikcentim. eingedunstet, mit einigen Tropfen verdünnten Ammoniaks versetzt, wodurch die blassgelbe Flüssigkeit braungelb wird; alsdann dunstet man zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit 2 bis 3 Kubikcentim. Wasser auf und filtrirt. Das Filtrat hat den charakteristischen Süssholzgeschmack und scheidet nach Zusatz von einem Tropfen Salzsäure, nachdem es einige Minuten im Probirröhrchen im Wasserbade erhitzt wurde, eine braune, flockigharzige Masse (Glycyrrhetin) aus, während das Filtrat hiervon Fehling's Lösung beim Erwärmen reducirt (Glycyrrhizinzucker?). Der Rückstand von süssholzfreiem Biere hat keinen oder einen schwach bitterlichen Geschmack und gibt mit Salzsäure behandelt keine oder nur eine weissliche Trübung.

Brauversuche von H. Vogel¹⁾ zeigten dagegen, dass die verwendeten Mengen Süssholz das Bier nicht versüssen, wohl aber klärend wirken. Jedenfalls kann Süssholz nicht als Malzsurrogat bezeichnet werden. Analytische Versuche bestätigten, dass das aus süssholzhaltigem Biere nach Kayser gewonnene glycyrrhicinsäure Ammoniak den charakteristisch süssen Geschmack des Süssholzes zeigt, während die Lösung von reinem Biere bitter schmeckt; aber Geschmacksproben trügen zu leicht und dürfen namentlich als zu subjektiv bei gerichtlichen Fällen nur sehr beschränkte Verwendung finden. Aus der Lösung von glycyrrhicinsäurem Ammoniak scheidet sich durch Kochen mit Salzsäure wohl Glycyrrhetin in braunen harzigen Flocken aus; leider aber ist die Ausscheidung aus einem Biere nicht so völlig weiss, dass nicht z. B. bei geringem Süssholzgehalt ein Fehlschluss möglich wäre. Die 3. Probe endlich, welche sich auf Reduction der Fehling'schen Lösung durch das Filtrat gründen soll, hält Vogel vorerst für ganz ungenügend (J. 1884. 998).

Holzner²⁾ hebt hervor, dass zwischen sogenanntem Couleur und Farbmalz bezüglich ihrer Verwendung zum Färben von Bier ein Unterschied nicht besteht. Couleur wird durch Erhitzen von Zucker bereitet, wobei Karamel und Assamar gebildet werden. Genau dieselben Produkte entstehen durch starkes Rösten des Malzes aus der Stärke. Farbmalz ist also nichts anderes, als Couleur und Trebern. Es besteht nur der Unterschied, dass im Farbmalz unangenehm schmeckende Nebenprodukte gebildet werden. Zudem wird zur Bereitung von Farbmalz bei-

1) Allgem. Brauer- u. Hopfenzeit. 1885.

2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885 S. 276.

nahe ausschliesslich schlechte Gerste oder Malz verwendet, welches in der Fabrikation misslungen ist. Vom technischen Standpunkte aus ist es also rationeller, Couleur zu verwenden.

Nach Entscheidung des Reichsgerichtes¹⁾ ist dagegen die Verwendung von Zuckercolour eine strafbare Verfälschung. „Der Abnehmer, welcher „bayerisches Bier“ bestellt, hat das Recht, ein nur aus Hopfen und Malz hergestelltes Getränk zu erwarten, mag er dasselbe in Bayern selbst oder in Sachsen beziehen, und wenn das Publikum irgendwo eine Farbe verlangt, deren Herstellung mit Benützung der gesetzlich allein zulässigen Mittel nicht möglich ist, so erscheint es Pflicht des Fabrikanten, seine Abnehmer und beziehungsweise das Publikum hierüber aufzuklären, nicht aber einen etwa durch frühere Täuschungen erregten Irrthum aufrecht zu erhalten und im Interesse eines grösseren Absatzes auszubeuten“... „Vom Standpunkte des Nahrungsmittelgesetzes wäre wohl nur dann den Anforderungen eines reellen Verkehrs genügt und eine Täuschung sicher ausgeschlossen, wenn das trotz berechtigter gegentheiliger Erwartung nicht nur aus Hopfen und Malz bestehende, sondern auch mit Biercolour vermengte Getränk nicht als „bayerisches Bier“ schlechthin, sondern etwa als „gefärbtes bayerisches Bier“ in den Handel gebracht und ausgeschänkt würde“...

Nach Guyot²⁾ wird das sogenannte bayerische Bier in Paris vielfach mit Methylo range gefärbt.

Statistik.

Die Hopfenernte des deutschen Reiches betrug 1883/84 22 180 Tonnen; davon in Bayern allein 10 515 Tonnen.

1) Beilage zum Deutschen Reichsanz. vom 31. Juli 1885.

2) Répert. de pharm. 12 S. 513.

*Nachweisung über den Materialverbrauch der im Etatsjahr 1884/85 im Be-
Brausteuer-Gemeinschaft, unterschieden nach den Verwaltungsbezirken, in*

Verwaltungsbezirke	Anzahl der Brauereien	Hierunter solche, welche Surrogate verwendet haben	Verbrauch an steuer-		
			1. Getreide		
			Geschrot. Gersten- malz 100 Kilgr.	Geschrot. Weizen- malz 100 Kilgr.	Sonstiges Getreide 100 Kilgr.
I. Preussen:					
Prov. Ostpreussen	282	72	204 971	512	—
„ Westpreussen	103	45	113 018	17	—
„ Brandenburg	551	268	609 814	123 575	220
„ Pommern	346	116	109 673	684	—
„ Posen	157	47	59 239	9 679	—
„ Schlesien	897	153	363 535	83	—
„ Sachsen mit den enklavirten Herzogl. Sächs. u. Fürstl. Schwarzburgisch-Landestheilen	689	263	399 866	936	304
„ Schleswig Holstein	727	151	168 257	45	26
„ Hannover	474	90	180 505	1 412	—
„ Westfalen	1 388	25	351 885	7	—
„ Hessen-Nassau	468	24	283 941	—	—
„ Rheinland	1 334	135	579 486	—	—
„ Hohenzollern	275	4	25 620	—	—
Summe I Preussen	7 691	1 393	3 449 810	136 950	550
II. Sachsen	755	224	557 690	189	322
III. Hessen	256	29	192 323	3	—
IV. Mecklenburg	441	141	56 702	51	1
V. Thüringen einschliessl. der Aemter Allstedt und Oldisleben	1 102	303	378 033	41	5
VI. Oldenburg	93	10	21 425	1	—
VII. Braunschweig	81	35	71 564	20	—
VIII. Anhalt	69	37	49 442	—	—
IX. Lübeck	32	25	17 686	—	—
Summe deutscher Staaten	10 520	2 197	4 794 675	137 255	878
Dagegen im Etatsjahre 1884/85 (ohne Luxemburg) . . .	10 703	2 042	4 578 015	147 156	560

triebe gewesenen Brauereien, über die Biererzeugung im Gebiet der Deutschen welchen sich die steuerpflichtigen Gewerbe befinden (vgl. J. 1884. 1010).

pflichtigen Braustoffen				Bier- Erzeu- gung	Verhältnisszahlen			
2. Malzsurogate					Unter der erzeug- ten Biermenge war in Procenten der Gesamt- produktion		Zu 1 Hektol. Bier aller Sorten wur- den durchschnitt- lich nebeneinander verwendet	
Reis	Zucker aller Art	Syrup aller Art	Sonstige Malz- surro- gate		ober- gähriges Bier	unter- gähriges Bier	Getreide- malz und Reis	Malz- surro- gate
100 Kilogrm.	100 Kilogrm.	100 Kilogrm.	100 Kilogrm.	Hektoliter	Proc.	Proc.	Kilogrm.	Kilogrm.
27	118	13	400	773 804	50	50	26,6	0,07
46	158	2	138	464 245	41	59	24,4	0,06
196	9 011	1 646	374	3 455 294	41	59	21,2	0,32
—	182	28	339	537 032	23	77	20,6	0,10
—	155	130	170	402 346	59	41	17,1	0,11
18	318	29	369	2 201 429	52	48	16,5	0,03
41	2 012	24	712	2 238 086	30	70	17,9	0,12
141	561	13	338	867 787	25	75	19,4	0,11
19	493	12	176	862 803	20	80	21,1	0,08
428	5	—	19	1 537 913	7	93	22,9	.
19	7	—	24	1 261 462	3	97	22,5	.
3 916	313	1	115	2 704 210	39	61	21,6	0,02
8	—	—	1	112 488	6	94	22,8	.
4 359	13 333	1 898	3 174	17 418 899	33	67	20,6	0,11
481	1 023	—	776	3 422 395	56	44	16,3	0,05
783	1	—	3	808 932	.	100	23,9	.
—	708	29	168	353 055	34	66	16,1	0,26
51	66	2	277	1 796 176	21	79	21,1	0,02
5	26	—	4	111 832	29	71	19,2	0,03
45	33	10	67	351 689	9	91	20,4	0,03
—	281	12	124	261 690	38	62	18,9	0,16
—	83	—	106	88 805	40	60	20,0	0,21
6 224	15 554	1 951	4 699	24 618 427	34	66	20,1	0,09
4 924	14 136	1 584	4 015	23 391 919	35	65	20,2	0,08

Vergleichende Zusammenstellung der Biergewinnung des deutschen Reichssteuergebietes.

Ets- jahre	Mengen des producierten Bieres									
	Verwaltungs-Bestirke					Auf eine active Brauerei kommen in				
	Reichs- steuer- gebiet Hektol.	Bayern Hektol.	Württem- berg Hektol.	Baden Hektol.	Elsass- Loth- ringen Hektol.	Zu- sammen Hektol.	dem Reichs- steuer- gebiete Hektol.	Bayern Hektol.	Württemberg- berg Hektol.	Elsass- Loth- ringen Hektol.
1877/78	20 360 491	12 206 377	3 801 519	1 098 500	803 136	38 269 023	1671	1801	490	3338
1878/79	20 371 926	12 122 483	3 067 305	1 035 020	787 905	37 434 638	1717	1719	415	3441
1879/80	19 984 613	12 162 532	3 172 634	1 085 655	788 542	37 183 976	1716	1704	406	3509
1880/81	21 136 031	11 826 764	3 396 292	1 155 450	962 659	38 497 196	1828	1655	416	4436
1881/82	21 315 982	12 841 574	3 247 711	1 188 843	941 363	39 035 473	1892	1732	405	4358
1882/83	22 113 180	12 112 667	3 041 857	1 167 213	815 631	39 250 448	2025	1701	390	3759
1883/84	23 391 919	12 265 412	3 083 823	1 220 728	823 326	40 786 208	2186	1744	368	3977
1884/85	24 613 427	12 608 528	3 027 587	1 235 815	801 717	42 287 074	2339	1806	410	4111

Verbrauch steuerpflichtiger Materialien zur Bierbereitung und Biergewinnung im Reichssteuergebiet.

Ets- jahre	Verbrauch an steuerpflichtigen Brauereimaterialien									
	Getreide					Malzsurrogate				
	in Gansen Gersten- mais 100 Kilgr. 100 Kilgr.	Hierunter Gesehrote- mais 100 Kilgr.	im Gansen 100 Kilgr.	Reis 100 Kilgr.	Zucker aller Art 100 Kilgr.	Syrup aller Art 100 Kilgr.	Gesamt- Bier- Gewinnung Hektol.	Unter 100 Hektol. der erzeugten Bier- menge waren Hektol.	Zu 1 Hektol. Bier aller Sorten wurden durch- schnittlich neben ein- ander verwendet	Malz- surrogate Kilogramm.
1877/78	4 157 193	4 006 208	25 946	5498	15 763	2268	20 360 491	40	20,4	0,10
1878/79	4 156 896	4 006 421	21 702	3035	13 928	2113	20 371 926	39	20,4	0,09
1879/80	4 074 434	3 928 764	18 168	2678	11 393	1757	19 984 613	40	20,4	0,08
1880/81	4 307 944	4 154 597	21 387	3037	13 795	1669	21 136 031	38	20,4	0,09
1881/82	4 300 935	4 156 045	22 823	3080	14 972	1696	21 315 982	37	20,2	0,09
1882/83	4 469 280	4 328 286	22 611	3755	13 691	1688	22 113 180	36	20,2	0,09
1883/84	4 725 731	4 578 015	24 659	4924	14 136	1584	23 391 919	35	20,2	0,08
1884/85	4 932 808	4 794 675	28 429	6224	15 554	1951	24 613 427	34	20,1	0,09

Aus dem deutschen Zollgebiete wurden an Bier ausgeführt (Doppelcentner = Hektoliter):

nach	1882	1883	1884	1885
Bremen	59 602	64 590	64 039	58 263
Hamburg-Altona	380 547	395 846	461 342	442 477
den übrigen Zollausschlüssen . .	12 028	8 071	7 789	8 526
Dänemark	3 890	3 732	1 490	877
Norwegen	193	110	245	207
Schweden	524	466	555	465
Russland	741	951	1 249	1 015
Oesterreich-Ungarn	7 813	13 654	28 409	23 301
der Schweiz	91 804	77 815	71 703	67 942
Frankreich	531 868	545 643	511 220	535 905
Belgien	88 955	104 228	154 198	336 897
den Niederlanden	40 496	42 587	52 847	50 464
Grossbritannien	25 165	23 193	16 053	14 833
Spanien	—	—	1 398	1 168
Italien	4 057	6 476	10 054	13 682
den Vereinigten Staaten v. Amerika	2 214	2 573	5 139	3 363
den übrigen Ländern bezieh. nicht ermittelt	35 578	42 150	45 528	47 137
Summa	1 285 475	1 332 085	1 433 258	1 606 522

Die Einfuhr betrug dagegen:

aus	1882	1883	1884	1885
Bremen	1 608	1 287	1 296	1 326
Hamburg-Altona	3 880	5 464	3 659	3 729
Oesterreich-Ungarn	114 808	120 044	122 772	117 271
Grossbritannien	5 700	6 700	6 777	7 402
den übrigen Ländern	1 612	1 880	1 946	1 903
Summa	127 608	135 375	136 450	131 631

Die Biererzeugung in Italien betrug im J. 1884 130 270 Hektoliter. — In Belgien (1884):

	Hektoliter
Anvers	389212,79
Brabant	1036084,10
Ffandre Occidentale . . .	483358,56
Flandre Orientale . . .	618705,69
Hainaut	614878,57
Liège	132247,85
Limbourg	87211,94
Luxembourg	46845,45
Namur	145837,49
	3554382,34

Die Biererzeugung Grossbritanniens (vgl. J. 1883. 930) betrug in Barrels (163,6 Liter):

In	1883	1884
England	23 874 632	24 419 284
Schottland	1 122 360	1 216 319
Irland	2 148 899	2 114 448
Vereinigte Königreich	27 140 891	27 750 091

Der jährliche Verbrauch betrug im Durchschnitt auf den Kopf der Bevölkerung:

	1852	1862	1872	1882	1883
Bier (Barrels)	0,608	0,661	0,885	0,766	0,753
Britische Spirituosen (Gallonen)	0,916	0,644	0,844	0,809	0,806
Fremde Spirituosen (Gallonen)	0,177	0,177	0,285	0,236	0,233
FremdeWeine(Gallonen)	0,231	0,334	0,527	0,406	0,401
Thee (Pfunde)	1,909	2,694	4,010	4,676	4,793
Kaffee (Pfunde)	1,207	1,178	0,976	0,885	0,886
Cacao (Pfunde)	0,121	0,124	0,245	0,838	0,362

1 Pfund = 0,453 Kilogrm. 1 Gallone = 4,543 Liter.

D. Spiritus.

Die Stärkebestimmung in Körnerfrüchten und Maischen nach dem Verfahren von Sachsse (J. 1878. 758) ist nach M. Märcker¹⁾ falsch.

Wenn man nämlich 3 Grm. des Stärkemehls mit 20 Kubikcentim. Säure von 1,125 spec. Gew. 3 Stunden lang bei Siedehitze digerirt, dann bekommt man nicht mehr wie 96 bis 97 Proc. der Stärke als Zucker wieder; die 3 bis 4 Proc. Stärke gehen verloren, weil die Salzsäuremenge zu hoch bemessen und die Digestionsdauer auch eine zu lange ist. Nimmt man weniger Säure und eine kürzere Digestionsdauer, so bekommt man andere Resultate; die genauesten bekommt man, wenn man 15 Kubikcentim. von der Sachsse'schen Salzsäure von 1,125 specifischem Gewicht anwendet und diese nicht länger als 2 Stunden auf die Stärke einwirken lässt. Lässt man sie 3 Stunden einwirken, so bekommt man immer schon gefärbte Lösungen, und dann ist auch schon ein Zuckerverlust zu bemerken, während die Lösungen unter den oben angeführten Verhältnissen fast völlig farblos bleiben und etwa 99,5 Proc. der Stärke

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 191.

auf diese Weise gefunden werden. Es ist allgemein üblich, wenn man stärkehaltige Rohstoffe behufs der Stärkebestimmung vorbereiten will, dieselben mit Wasser anzurühren und unter Hochdruck eine Zeit lang auf 3 bis 4 Atmosphären zu erhitzen, um dadurch die Stärke zum Aufquellen zu bringen und die Lösung durch Säure oder Diastase vorzubereiten. — Entsprechend dem Vorschlage von Cuisinier (vgl. S. 831) hat Märcker die stärkehaltigen Rohstoffe mit Wasser zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen auf 65° eine kleine Menge Malzextract zugesetzt, dann die verzuckerte Probe in den Druckapparat gebracht und einen Druck von 3 bis 4 Atmosphären gegeben; das dadurch nicht Gelöste sollte nun durch einen nochmals folgenden Malzzusatz endlich aufgelöst, abfiltrirt und die erhaltene Lösung invertirt werden. Es wurde auf diese Weise niemals die richtige Menge der Stärke herausbekommen, und zwar deshalb, weil in neutralen Lösungen die Dextrose und Maltose unter Hochdruck ausserordentlich unbeständig sind und sehr bedeutenden Zersetzungen unterliegen. Es sind z. B. in einer Probe, welche 80,45 Proc. Stärke enthielt, folgende Mengen gefunden worden: bei 4 Atmosphären Druck 77, bei 3 Atmosphären 78,9, bei 2 Atmosphären 79,9 Proc. Also durch das Dämpfen bei 4 Atmosphären haben Dextrose und Maltoselösungen einen Stärkemehlverlust von nahezu 4 Proc. gezeigt, und zwar wurde der Hochdruck nicht länger ausgeübt als $\frac{1}{2}$ Stunde. Es ist deshalb principiell falsch, Lösungen, in denen Zucker enthalten ist, auf eine hohe Temperatur unter Hochdruck zu erhitzen. — Ausgehend von der Beobachtung, dass Rohrzucker in alkalischen Lösungen, auch wenn diese nur schwach alkalisch sind, auch unter Hochdruck eine grosse Gleichmässigkeit in seiner Zusammensetzung zeigt, und von der bekannten Beobachtung, dass, so widerstandsfähig sich Rohrzucker gegen Alkalien verhält, so wenig widerstandsfähig sich Traubenzucker gegen Alkalien, dagegen um so widerstandsfähiger gegen sehr verdünnte Säuren verhält, machte Märcker die auf Hochdruck zu bringende Maltoselösung in verschiedenem Grade mit Weinsäure schwach sauer. Das Resultat war, dass, während er ohne Weinsäurezusatz 97 Proc. des Stärkemehls bekommen hatte, er jetzt, da die Lösung 0,2 Proc. Weinsäure enthielt, 100,4 Proc. der Stärke fand, bei einem Gehalt von 0,2 Proc. Weinsäure 100,2 Proc., bei einem Gehalt von 0,1 Proc. Weinsäure 100,4 Proc.; bei 0,05 Proc. Weinsäure 100,2 Proc., bei 0,02 Proc. Weinsäure 100,2 Proc. Also eine Lösung, welche nicht mehr als 0,05 Proc. Weinsäure enthält, schützt auch bei einem Druck von 4 Atmosphären den Traubenzucker vollständig vor Zersetzung. So leicht sich die Zuckerlösung unter Hochdruck bei neutraler, noch mehr natürlich bei alkalischer, Reaction zersetzen, so widerstandsfähig sind sie also in ganz schwach sauren Lösungen.

Zur Stärkebestimmung in Körnerfrüchten werden 3 Grm. Substanz in Becherchen gethan, welche aus Blech gefertigt sind, dann in den Einsatz des Soxhlet'schen Dämpfapparates hineingesetzt, so dass 12 Becher, welche in 2 Etagen aufgestellt sind, eine Füllung

bilden; dann werden sie in den Dampftopf mit siedendem Wasser eingestellt. Nachher kühlt man auf 60 bis 65° ab, setzt 5 Kubikcentim. dünnen Malzextract hinzu, digerirt bei 60 bis 65° etwa 20 Minuten und säuert schwach an (1 Kubikcentim. Weinsäure genügt), dann erhitzt man auf Hochdruck von 3 bis 4 Atmosphären. Nun wird der ganze Einsatz mit den Töpfchen wieder herausgenommen und nochmals etwas Malzextract (5 Kubikcentim.) hinzugethan, eine halbe Stunde digerirt, aufgefüllt, abfiltrirt und entweder titirt oder in dem Reductionsröhrchen das reducirte Kupfer gewogen. — Wenn man die Becher offen in den Apparat stellt, so hat man manchmal sehr bedeutende Verluste. Der Dämpfapparat kühlt sich aussen stark ab, es entsteht ein luftverdünnter Raum und ein geringerer Druck, als der Temperatur der Becher entspricht, die in der Mitte stehen. Es kommt die Flüssigkeit dann wieder zum Sieden, und man findet ansehnliche Mengen verspritzt unter dem Deckel. Deshalb empfiehlt es sich einen Trichter aufzusetzen oder ein kleines Uhrglas oder eine Blechschale aufzulegen. Wenn man so arbeitet, ist die Genauigkeit der Stärkebestimmungsmethoden ausserordentlich gross; Differenzen von mehr als 1 bis 1,5 Milligrm. in den einzelnen Bestimmungen kommen nicht vor.

Soxhlet¹⁾ findet nach dem Verfahren von Sachsse für 94 Th. Stärke nur 100 Th. Zucker. — In der ausgemahlenen ausgebeutelten Weizenkleie sieht man mit freiem Auge keine Stärke. Macht man eine Futtermittelanalyse, so findet man darin 45 Proc. stickstofffreie Stoffe; macht man aber eine Stärkebestimmung gerade so wie für Getreide, so findet man 36 bis 40 Proc. Stärke. Nun hat sich herausgestellt, dass in den Körnerfrüchten Stoffe enthalten sind, welche unter Hochdruck durch den natürlichen Säuregehalt dieser Substanzen (Weizenkleie reagirt sauer in Folge eines Gehaltes an Phosphaten) in Zucker übergeführt werden, dass diese Stoffe aber keine Stärke sind und auch nicht durch Diastase in Zucker verwandelt werden, dass sie also für die Spiritusfabrikation werthlos sind. Wenn man aber dafür sorgt, dass die Stärke in der Kleie zur Quellung gebracht wird und Diastase darauf einwirken lässt, so kann man aus der Menge der gebildeten Maltose berechnen, wieviel Stärke vorhanden ist. Wenn man nämlich einen Theil Stärke mit einer bestimmten Menge Diastase auf 45° erhitzt, so bekommt man beispielsweise 72 Proc. Maltose; nimmt man die zehnfache Menge Diastase, so bekommt man 76 Proc. Maltose; die Maltosemengen werden also verhältnissmässig wenig durch die Menge der angewandten Diastase beeinflusst, d. h. man braucht die Stärke vorher auch nicht annähernd zu kennen, um mittels der Diastase aus der gebildeten Maltosemenge auf die Stärke zu schliessen. Auf diese Weise wurde also die Stärke in der Kleie bestimmt, und da hat sich gezeigt, dass in solcher Weizenkleie höchstens 15 Proc. Stärke enthalten sind, während man nach der gewöhnlichen Stärkebestimmungsmethode durch Aufschliessen und Invertiren mit Salz-

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 193.

säure an 36 bis 40 Proc. gefunden hatte. Wenn das bei der Kleie so ist, so muss es sich, wenn auch natürlich in geringerem Maasse, bei den ganzen Körnern ähnlich verhalten: wir müssen auch hier, entsprechend dem Gehalt der Getreidearten an Stoffen, welche unter Druck Zucker liefern und in Folge dessen die ganze Zuckermenge zu hoch erscheinen lassen, zu hohe Resultate bekommen. Dasselbe hat sich auch bei der Bestimmung der unaufgeschlossenen Stärke in der Maische gezeigt. Soxhlet fand beispielsweise in einer Maismaische 5 Proc. unaufgeschlossene Stärke; als er aber den Rückstand staubfrei pulverte, im Dampftopf aufschloss und mit Diastase behandelte, zeigte sich, dass nur 1 Proc. darin war. Er glaubt, dass diese Stoffe, deren Natur uns ja ganz unbekannt ist (es sind jedenfalls gummiartige und schleimartige Stoffe, welche bei der Behandlung mit Säure unter Hochdruck Zucker liefern) auch in der vergohrenen Maische enthalten sind und häufig die Menge der unaufgeschlossenen Stärke zu hoch erscheinen lassen.

Märcker bemerkt dazu, dass man aus der Pülpe der Stärkefabriken durch Hochdruck bis 75 Proc. lösen kann, während nur 40 bis 50 Proc. Stärke enthalten sind. Man soll daher die Pülpe trocknen, fein mahlen und mit Diastase bei 60° verzuckern.

R. Rempel¹⁾ empfiehlt das für Brennereizwecke bestimmte Malzgetreide auf die Neigung zur Schimmelbildung zu prüfen, indem man Proben schwach angefeuchtet in einem Probegläschen 24 bis 30 Stunden bei einer Temperatur von 30 bis 40° erhält. Die zur Schimmelbildung neigenden Proben sind dann oft schon mit blossen Auge, sonst unter dem Mikroskope kenntlich.

Die zur Zeit wichtigste Frage in der Spiritusindustrie ist die der Dickmaischung. Da die Kartoffeln billig sind, so sieht man weniger auf vollständige Ausbeute wie auf möglichst stark concentrirte Maischen, um an Steuer zu sparen und somit eine Ausfuhrprämie zu erzielen. Man sucht den Zweck dadurch zu erreichen, dass man möglichst wenig Wasser beim Dämpfen und Maischen zusetzt, oder durch Vortrocknen der verwendeten Kartoffeln und durch Zusatz von Stärke oder Zucker²⁾. — Aus Kartoffeln, welche 20 Proc. Stärke enthalten, hat man leicht Maischen mit 24 Proc. Zucker hergestellt und diese bis auf 2 Proc. vergohren. Andererseits erwies es sich als unvortheilhaft, von Kartoffeln nur mit 16 Proc. Stärke so starke Maische herzustellen, da diese wegen ihres hohen Trebergehaltes einen solch grossen Steigraum verlangen, dass die Vortheile wieder verloren gehen.

J. F. Höper in Hamburg (D. R. P. Nr. 32 676) will dadurch concentrirte Maischen erzielen, dass er die Kartoffeln mit überhitztem Dampfe dämpft.

Für das Zumaischen von Getreide ist nach Stenglein³⁾ die zuvorige Mälzung zu empfehlen, wobei keinerlei Vorsicht angewendet zu

1) Populäre Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1885 S. *302.

2) Vgl. Zeitschrift f. Spiritusindustrie 9 S. 73.

3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 9 S. 34.

werden braucht. Das gemälzte Zumaischmaterial wird gedarrt und fein geschroten. Bei der Maischung wird ein sehr geringer Theil Gerstenmalz in den Vormaischbottich gegeben und während des Ausblasens der Kartoffeln das Malzschrot allmählich zugesetzt. Die Maischung erfolgt alsdann ohne Rücksicht auf die Temperatur, welche im Gegentheile so hoch als möglich zu treiben ist; die Maische wird trotzdem durch das Malzschrot dünnflüssig erhalten. Erst nach beendigtem Ausblasen wird auf Maischtemperatur herabgekühlt und das zur Verzuckerung bestimmte Malz zugesetzt. Auf diese Weise ist Getreide als Zusatzmaterial am höchsten auszunutzen. — Will man in Scheiben geschnittene Kartoffeln trocknen, so muss dies anfangs bei höchstens 58° geschehen und dann bei langsam steigender Temperatur, da sich sonst die Kartoffeln nachher schwer verarbeiten lassen.

Nach M. Delbrück¹⁾ liefern 100 Kilogr. feuchte Stärke, welche 50 Kilogr. reine Stärke enthalten, 300 Literprocent Alkohol. Feuchte Kartoffelstärke kostet jetzt in Berlin 8 M. für 100 Kilogr.; damit ist der Berliner Spirituspreis mit 38 M. zu vergleichen, wovon 300 Literprocent sich mit 11,40 M. verwerthen, so dass ein Ueberschuss von 3,40 M., also bei jetziger Preislage immerhin noch eine kleine Rente verbleibt. — Billiger ist die Schlammstärke, von welcher 100 Kilogr. vielleicht mit 4 M. zu haben sind. 100 Kilogr. Schlammstärke entsprechen 40 Kilogr. wirklicher Stärke und einer Spiritusausbeute von $40 \times 60 = 240$ Literprocent zu 38 M., also 9,10 M. Schlammstärke würde mithin für 100 Kilogr. eine Rente von etwa 5 M. lassen. Ob es in allen Fällen richtiger und besser ist, sich in einfachster Weise selbst Stärke aus den Kartoffeln zu bereiten, ist zu bezweifeln. — Stärkezuckerzumischung stellt sich folgendermaassen: Der im Handel befindliche Stärkezucker enthält nur 70 bis 80 Proc. vergärbaren Zucker. 100 Kilogr. würden an Spiritus demgemäss, 1 Kilogr. vergärbaren Zucker zu 55 Literprocent gerechnet, 385 bis 440 Literprocent liefern. Der Spirituswerth beträgt mithin 14,65 bis 16,72 M. für 100 Kilogr., gegenüber einem Preise von mindestens 20 M. Stärkezucker ist also viel zu theuer. — Während Delbrück für Maischen von 24 bis 26 Proc. Saccharometer die gewöhnlichen Centrifugalmaischapparate als unvortheilhaft bezeichnet, hält Böhme²⁾ gerade die Centrifugalmaischmaschine für empfehlenswerth.

Von anderer Seite³⁾ wird Melasse als Zumaischmaterial empfohlen. Nehmen wir z. B. einen Bottich von 3000 Liter Inhalt an; mit dem vorhandenen Materiale kann nicht gut mehr als 9,5 Proc. gezogen werden. Es ergibt dies eine Ausbeute vom Bottich von 28500 Literprocent. Angenommen, dass es durch geeignete Zumaischmaterialien gelänge, den Ertrag des Bottiches auf 31500 Literprocent = 10,5 Proc.

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 9 S. 29 u. 34.

2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 9 S. 35.

3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 9 S. 10.

vom Maischraume zu steigern, so würde man zunächst vom Bottich einen Mehrertrag von etwa 12 M. haben, welcher nur um die Kosten des Rohmaterials zu vermindern wäre, da die sonstigen Betriebskosten nicht vergrößert werden. Nun geben aber 100 Kilogramm Melasse durchschnittlich 2300 Literprocent Spiritus; es würden also zur Erzielung von 3000 Literprocent etwa 130 Kilogramm Melasse erforderlich sein. 100 Kilogramm Melasse kosten nun etwa 6 bis 7 M., so dass 130 Kilogramm etwa 8 bis 9 M. kosten würden. Es würde sich also sonach für den Bottich ein reiner Mehrertrag von 3 bis 4 M. ergeben.

Die Gährung der Dickmaischen erörtert M. Delbrück in mehreren Arbeiten ¹⁾. Hierfür ist ein gutes, reines Malz und eine kräftige, reine, von Bakterien freie Hefe die Grundbedingung. Bei der Einmaischung der Hefe können die dem Grünmalze anhaftenden Schmarotzer durch eine hohe Einmaischtemperatur unschädlich gemacht werden. Die Einhaltung einer richtigen Säuerungstemperatur (50°) dürfte fernerhin hinreichende Sicherheit gewähren, um etwa nicht getödtete Fermente nicht zur Wirkung kommen zu lassen. Durch die Kühlung der Mutterhefe mittels der Mutterhefeneimer selbst wird die fertig gestellte Hefe mit der Bakterien enthaltenden Luft in Berührung gebracht und so ist eine Verunreinigung der Hefe möglich. Es empfiehlt sich darum, bei Anstellung des Hefengutes mit Mutterhefe die oberste Schicht derselben zu entfernen, da diese am meisten mit der Luft in Berührung kommt und folglich die meisten Bakterien in sich schliessen wird. Durch eine kräftige Gährung und starke Erwärmung der Hefe selbst ist es wiederum möglich, eine kräftige Hefe zu erzielen und durch eine reichliche Hefenerzeugung das Aufkommen der etwa vorhandenen schädlichen Fermente zu verhindern. Die Gährung ist eine um so heftigere, je concentrirter das ursprüngliche Hefengut war. Reine Grünmalzhefen sind nicht in jener Concentration herzustellen, wie solche bei Maischhefen möglich ist, so dass nach Stenglein letztere vorzuziehen sind. — Die Hauptgährung tritt bei dem neuen Verfahren durch die höhere Abstelltemperatur und in Folge der höheren Temperatur, bei welcher die Hefe zur Maische zugesetzt wird, in sehr kurzer Zeit ein, etwa 6 bis 8 Stunden nach der erfolgten Abstellung der Maische und die Maische ist darum nach 30 Stunden schon in abnehmender Gährung begriffen. Die Maische soll dann eine Temperatur von höchstens 30° erreicht haben und ist daher eine Gährbottichkühlung (S. 875) einzurichten. Um die Gährung zu Ende zu führen, wird Wasser zugesetzt. Die Menge desselben hängt von der Temperatur ab, welche die Maische in ihrer Hauptgährung erreicht, ferner von den Temperaturen des Wassers selbst und schliesslich von den örtlichen Verhältnissen des Gährraumes und den auf die Gährung einwirkenden atmosphärischen Verhältnissen. Der Wasserzuguss ist unter allen Umständen falsch, wenn derselbe derart und in solchen Mengen erfolgt, dass die Maische hierdurch abgekühlt wird und sei dies

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 8 S. 682, 762, 801; 9 S. 34, 50 u. 66.

auch nur um 2 bis 3° der Fall. Ferner soll bei dem neuen Verfahren ein Durchrühren der Maische und des Wassers nicht stattfinden, zum Mindesten nicht mit der ganzen, der Maische zuzusetzenden Wassermenge. Es soll sich vielmehr das Wasser oder wenigstens der grösste Theil desselben in der langen Nachgährung mit der Maische von selbst vermengen, damit eine allmähliche Verdünnung des Alkoholgehaltes eintrete, welcher der Hefe sodann eine allmähliche Umsetzung des noch vorhandenen Zuckers gestattet, die bis zum Schlusse der Gährung, also bis zum Augenblicke des Abbrennens der Maische andauern soll. — Um die Grenze der Leistungsfähigkeit der Hefe für die Vergährung von Dickmaischen bei einer Gährzeit von 72 Stunden festzustellen, verwendete Delbrück eine Maische, welche in 4 Liter 1200 Grm. Rohrzucker, 40 Grm. Asparagin, 6 Grm. phosphorsaures Kalium und 2 Grm. schwefelsaure Magnesia enthielt; ausserdem wurde mit Schwefelsäure sehr schwach angesäuert. Die Gährungen wurden mit stärkefreier Presshefe bei 25 bis 30° gehalten. Die Gährung verlief höchst flott und der nach 72 Stunden unterbrochene Versuch ergab nach Alkohol- und Kohlensäurebestimmung, dass die vergohrene Maische fast keinen Zucker mehr enthalten konnte; denn der Alkoholgehalt betrug nicht weniger als 18,0 bis 18,8 Vol.-Proc. Es wurde erhalten bei einer Aussaat von 12 Grm. Hefe 18,3 Proc., bei einer Aussaat von 16 Grm. 18,6, 18,0, 18,1 Proc., von 24 bis 32 Grm. 18,8, 17,6 Vol.-Proc. Alkohol. — Hierdurch ist nachgewiesen, dass die gewöhnliche käufliche Presshefe Rohrzuckerlösungen, welche mit geeigneten Nährmitteln versehen sind, von solcher Concentration zu vergähren vermag und zwar innerhalb der in der Praxis üblichen Gährzeit von 72 Stunden, dass die vergohrene Flüssigkeit über 18 Vol.-Proc. Alkoholgehalt, ja fast bis 19 Proc. Alkohol enthält. Der weiter verfolgte Versuch ergab denn auch, dass in der vergohrenen Flüssigkeit sich nur noch Spuren von Zucker fanden und dass also dieses ausserordentliche Ergebniss der Gährwirkung bei einer fast absoluten Vergährung des Zuckers erzielt ist. — Es wurden nun Versuche angestellt mit einer Aussaat von 2, 4, 8, 12, 16, 24 bis 32 Grm. Hefe auf 400 Kubikcentim. Zuckerlösung. Dabei ergab eine Aussaat von:

2 Grm. Hefe einen Alkoholgehalt von 10,1 Proc.					
4	„	„	„	„	14,2 „
8	„	„	„	„	17,2 „
12	„	„	„	„	18,3 „
16	„	„	„	„	18,6 „
24 bis 32	„	„	„	„	bis 18,8 „

Hiernach genügen praktisch 12 bis 16 Grm. Hefe. Verlängert man die Gährzeit von 2 auf 5 Tage, so lassen sich selbst mit 2 Grm. Presshefe bis 14 Proc. Alkohol erzielen. Mit Bierhefe waren höchstens 11,6 Proc. Alkohol zu erreichen. Dieselbe ist daher für Dickmaischen geeignet. — Es wurde nun eine Lösung von 120 Grm. Zucker auf 400 Kubikcentim. für sich (I), mit Nährsalzen versetzt (II), ausserdem mit 4 Grm. Asparagin (III), dieselbe noch mit gesäuertem Malz (IV) und schliesslich eine

Zuckerlösung mit Nährsalzen, 2 Grm. Asparagin und 200 Grm. Roggenschrot (V) mit je 2 Grm. Presshefe angesetzt:

Kohlensäureverlust von 400 Kubikcentim. Maische nach						Entspr. Alkohol
Tagen :	1	2	3	4	Zu- sammen	
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Proc.
I	2,7	2,9	2,0	1,3	8,9	3,0
II	4,3	4,0	3,1	2,9	14,3	4,6
III	13,8	13,4	9,0	5,1	41,3	13,4
IV	30,3	15,4	4,8	0,4	50,9	16,5
V	30,1	18,9	8,5	—	57,5	18,7

Somit lassen sich auch durch ganz geringe Hefenaussaatmengen hohe Alkoholgehalte, sogar die überhaupt höchst erreichbaren erzielen, wenn nur für eine vorzügliche Ernährung der Hefe gesorgt wird. Man glaubte daher, dass das Asparagin für sich allein im Stande sei, eine völlige Nährmischung mit den dazu gehörigen Salzen für die Hefe zu liefern; dies ist nunmehr, wenigstens für die Vergährung von concentrirten Zuckerlösungen, als unrichtig erwiesen. So glatt das Asparagin von der Hefe aufgenommen wird, so wenig ist es doch geeignet, eine so lebhafte Sprossung und eine so lebhafte Gährthätigkeit in der Hefe zu erzeugen, als sie gewonnen wird, wenn man dem Asparagin mit der Verwendung wirklichen Eiweisses zu Hilfe kommt. Der mikroskopische Befund ergab übrigens auch, dass die Einwirkung des Roggenzusatzes für das ganze Verhalten der Hefe bedeutungsvoll ist. Die Hefe sprosst viel stärker als bei reinem Asparagin. Das Aussehen ist gesunder und dabei haben die Zellen eine etwas lang gestreckte Form. — Bemerkenswerth ist, dass Roggenschrot besser wirkt als gesäuertes Malz, wahrscheinlich weil es die Eiweissverbindungen noch in ursprünglicher Form enthält, während durch den Mälzungsprocess ein Theil der Eiweissstoffe in Asparagin übergeht, wogegen in obigen Lösungen bereits hinreichend Asparagin vorhanden war. Jedenfalls wird unsere Kunsthefe, wenn sie richtig behandelt und richtig gezüchtet wird, ohne Zuhilfenahme von Presshefe und Bierhefe im Stande sein, auch die concentrirtesten Maischen zu vergähren, wenn nur dabei in der Maische selbst für eine angemessene Ernährung der Hefe gesorgt wird. Die in Deutschland gebräuchlichen Maischen enthalten nicht genügende Eiweissmengen, da das Eiweiss der Kartoffeln durch den Dämpfprocess gerinnt und dadurch für die Hefe meist unbrauchbar wird. — Mais enthält 10 Proc. Eiweiss, davon aber nur 1 Proc. lösliches, während Roggen 5 bis 6 Proc. lösliches Eiweiss enthält. Um daher ganz concentrirte Maischen zu vergähren, empfiehlt sich der Zusatz von etwas Roggenschrot. Dabei ist daran zu erinnern, dass Stenglein in der Brennerei Alt-Klücken bei Verwendung des Roggenschrotes als Zumaischmaterial nicht bloss den Stärkegehalt des Roggens zur Vergährung brachte, sondern auch die ver-

wendeten Kartoffeln zu einer höheren Ausnutzung führte. Zieht man hierzu die vorliegenden Versuche, so wird man den Schluss, dass durch theilweise Ernährung mit Roggen die Gährkraft der Hefe bedeutend verstärkt wird, für gerechtfertigt halten. Aehnliche Erfahrungen liegen auch vor bezüglich der Verarbeitung von Mais. In Amerika, wo der Mais ja das ausschliessliche Rohmaterial für die Brennereien liefert, wird niemals reiner Mais zur Verarbeitung gebracht. Ausser dem nothwendigen Verzuckerungsmalz werden immer 10 Proc. Roggenschrot als Zumaischmaterial verwendet und dadurch sehr hohe Ausbeuten erzielt. In Amerika hat sich das Hochdruckverfahren nicht einzubürgern vermocht. Man hat es zum Theile wieder aufgegeben, weil der Geschmack des erzeugten Spiritus ein veränderter war, vor allen Dingen aber deshalb, weil die Erträge, welche das Hochdruckverfahren liefert, die gewohnten Erträge nicht so sehr übertrafen, dass dadurch die Bedenken wegen des Geschmackes des erzeugten Spiritus gehoben werden konnten. — Wenn nun die Amerikaner ohne Hochdruck, trotz der bei dem einfachen Kochen des Maisschrotes in offenen Gefässen nothwendigen schlechten Aufschliessung der Stärke so hohe Erträge vom Rohmaterial erzielen, so ist dies nur zu erklären durch die Verwendung einer Hopfenhefe, dann aber auch durch die Mitverwendung von Roggenschrot. Um somit in 72stündiger Gährzeit concentrirte Zuckerlösungen zu vergähren, bedarf man entweder einer sehr starken Hefenaussaat, oder bei Verwendung einer geringen Hefenaussaat einer Maische, welche reich ist an Hefennährstoffen, besonders aber an der Hefe zusagendem wirklichen Eiweiss.

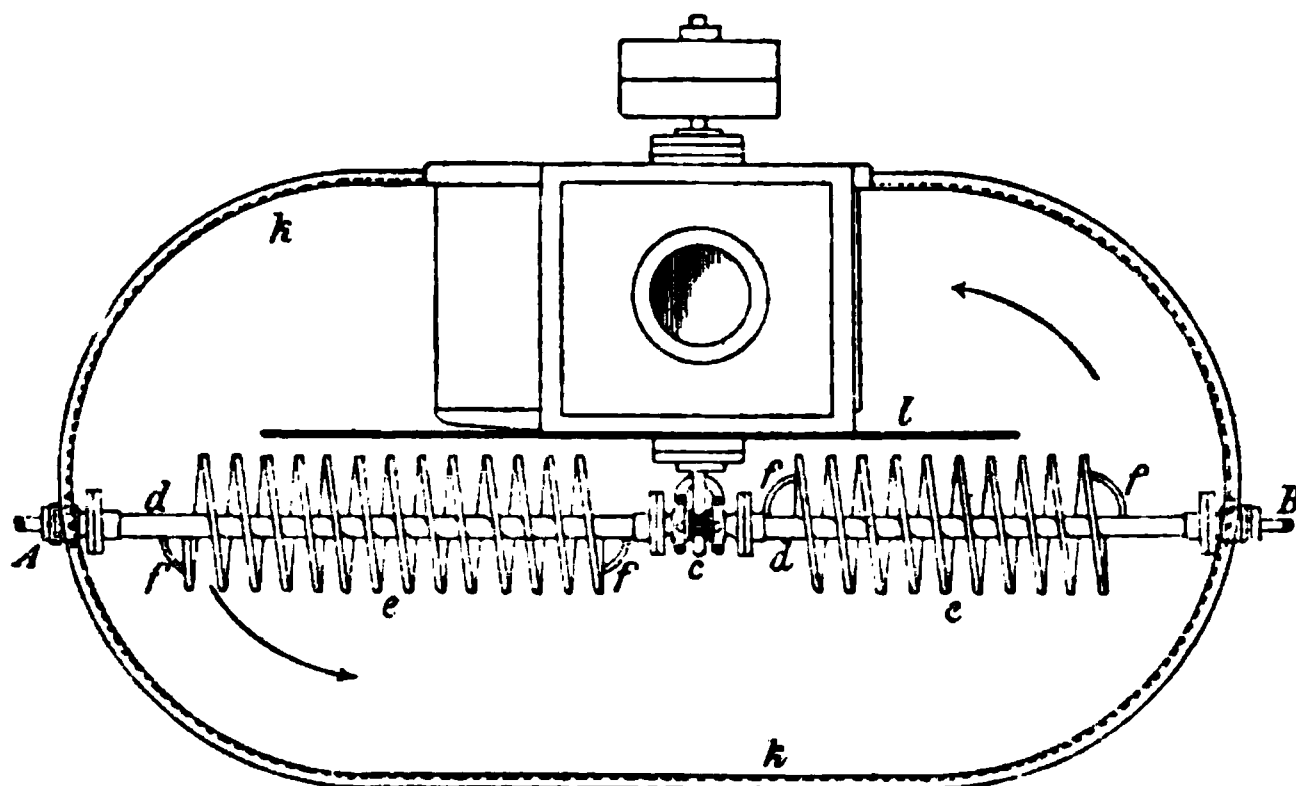
P. Wilke¹⁾ verwendet für Dickmaischen auf 2600 Liter Maische 50 Kilogr. Gerste und so viel 18,5 bis 22 Proc. Stärke haltige Kartoffeln, dass die Maische 23 bis 25° Balling zeigt. Die Maische wird mit 16 bis 18° in den Gärbottich gepumpt. Nachdem sich nun die Maische bis 21° erwärmt hat, tritt der Kühler in Thätigkeit und verbleibt hierbei 9 Stunden. Dies würde ungefähr von der Einmaischung an gerechnet der zweite Tag Abends 6 Uhr sein; nach beendigter Kühlung erfolgt der erste Wasserzuguss von 100 Liter. Die Maische, welche nun eine Temperatur von 25° hat, wärmt sich bis zum dritten Tage Morgens bis auf 28°, worauf der zweite Wasserzuguss von 100 Liter erfolgt, nach welchem bis zum Abbrennen eine weitere Erwärmung von 0,6° eintritt. Die Vergärung ist nun 1,5 bis 0,5; der Säuregrad nimmt nur um 0,3° zu. Der Ertrag ist ein so vortrefflicher, dass man von obigem Zuckergehalte eine Ausbeute von 10 bis 11,2 Proc. vom Liter Maischraum erzielt. Um aber eine gute Vergärung zu erzeugen, ist durchaus eine gute Hefe erforderlich, wobei hauptsächlich die hohe Säuerungstemperatur einzuhalten ist.

B. Bechstein in Altenburg (*D. R. P. Nr. 32416) will in die Vormaischbottiche aus Metallblech hergestellte hohle Schnecken einsetzen, welche von kaltem Wasser durchflossen werden. Bei dem

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 9 S. 35.

sogen. Maischholländer ist z. B. in dem mit Messertrommel versehenen Bottich *k* (Fig. 257) eine Scheidewand *l* eingesetzt, um den Umlauf der Maische in der Richtung der angedeuteten Pfeile zu vermitteln. Auf der die Messertrommel tragenden Welle ist eine Schraube ohne Ende *c* an-

Fig. 257.



gebracht, welche zur Drehung der Welle *d* dient, indem sie in ein Schraubenrad eingreift. Durch die auf *d* sitzende Hohl-*schnecke e* fliesst von *A* nach *B* möglichst kaltes Wasser. Die Welle *d* ist nur an ihren beiden Enden und in der Mitte hohl und dienen die Röhrchen *f*, welche, von der Durchbohrung der Welle *d* ausgehend, in die hohle Schnecke *e* münden, zur Einleitung des Kühlwassers in die letztere.

A. Retter in Grossgraben (*D. R. P. Nr. 29 615) empfiehlt einen Maisch- und Kühlapparat ohne innere Wasserkühlung, namentlich das Verfahren, mittels eines liegenden, dicht verschliessbaren, Vacuum- und Hochdruck aushaltenden Kessels von kleinem Quer- und grossem Längenschnitt im Verhältniss von mindestens 1:5 eine so grosse äussere Kühlfläche und dünne Ablagerung der Maische zu erzeugen, dass diese mittels eines wenig Kraft verbrauchenden Rührwerkes nur durch äussere Wasserkühlung in kürzester Zeit bis auf Gährungstemperatur gebracht werden kann, und zwar unter Mitwirkung kalter Luft oder ohne diese in luftverdünntem Raum. — Nach Versuchen von Saare¹⁾ wirkt der Apparat zweckentsprechend.

Nach O. Hentschel in Grimma (*D. R. P. Nr. 32 223) werden, um den Stand der Maische am Ausfluss- und Einflussende des Kühltroges gleich zu erhalten, die Umgänge der Kühlspirale nach dem Ausflussende hin allmählich enger hergestellt, oder es wird die Ausflussöffnung höher gelegt und mit einem Regulirschieber versehen (J. 1884. 1018).

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 8 S. 646.

Bei der Maischkühlvorrichtung von B. Bechstein in Altenburg werden in die üblichen ovalen oder runden Vormaischbottiche horizontale rotirende Transportschnecken mit hohlen Spiralungängen und theilweise hohler Welle eingelegt, welche von kaltem Wasser oder gekühlter Chlorcalciumlösung durchströmt werden. Die Zu- und Ableitung der letzteren erfolgt durch Stopfbüchsen in der Wandung des Bottichs. Die Schnecken können mit der etwa vorhandenen Zerkleinerungsvorrichtung des Bottichs mittels Räderübersetzungen verbunden oder sonstwie durch andere Maschinenkraft bewegt werden.

A. Th. Müller in Berlin (*D. R. P. Nr. 29 031) empfiehlt für Maischapparate combinirte Luftexpansionskühlapparate.

Um bei dem Maischkühlapparate von A. Gontard¹⁾ 10 Kubikm. Maische von 62° auf 15° mit Luft von 25° abzukühlen, müssen stündlich 14 526 Kubikm. Luft durch den Apparat getrieben werden, wodurch der Maische 803 Liter Wasser entzogen werden. Der Kühlapparat soll bestehen aus 4 aneinander geschlossenen Becken mit eben so viel Wellen, welche je 45 Scheiben von 2 Meter Durchmesser tragen. Wenn diese Scheiben bis zur Mitte eintauchen, würde jede derselben 3,14 Quadratm. nasse Oberfläche bieten. Sie tauchten aber nur bis annähernd zu einem Drittel ihres Durchmessers in die Flüssigkeit ein. Da solche aber in Folge der Drehung der Wellen die ganze Scheibe überzieht, so bietet jede der letzteren 5,71 Quadratm. nasse Oberfläche der vorbeistreichenden Luft dar. 180 Scheiben sind vorhanden, folglich zusammen 1027 Quadratm. Verdunstungsfläche, ohne den Flüssigkeitsspiegel selbst in Anschlag zu bringen. Da wir nur 803 Liter Wasser stündlich zu verdunsten haben, so ist die gebotene Fläche sehr reichlich bemessen. Die 45 Scheiben jeder Welle sind am Umfange durch einen Querstab verbunden, welcher niedersinkende festere Theile weiter fördert. Der Querschnitt des Luftkanales bietet über 2 Quadratm. lichte Oeffnung, so dass die Geschwindigkeit der zwischen den Scheiben hindurch streichenden Luft nicht so weit gesteigert wird, dass ein Mitfortreissen der Maische selbst zu befürchten stände. Bei dieser Konstruktion ist eine Sättigung der Luft mit Feuchtigkeit bis zu 95 Proc. zu erzielen und erfordert der Ventilator etwa 3 Pferdekraft, während die Umdrehung der Scheiben auf einen Kraftverbrauch von 1 bis 2 Pferdekraft zu veranschlagen ist. Da die Scheiben durch die Abdeckung von oben leicht zugänglich sind, hat die Reinigung keine Schwierigkeit; es dürften daher derartige Apparate für grosse Brennereien, welche an Wassermangel leiden oder doch nicht genügend kaltes zur Verfügung haben, zweckmässig sein. Während der kühlen Jahreszeit ist die Wirkung so stark, dass die Zuführung der Luft erheblich ermässigt werden muss, wenn die Temperatur der Maische nicht zu tief sinken soll, weil die Luft, sofern sie kühler ist als 15°, keine Wärme mehr zuführt, sondern direkt kühlend und nebenher noch verdunstend wirkt. Nur in dem höchst seltenen Fall, dass sie bei 20°

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 8 S. 684.

Wärme mit 80 Proc. Feuchtigkeit gesättigt ist, wird es nicht möglich sein, unter 14° zu kühlen (vgl. J. 1882. 886).

Zur Verarbeitung von Mais wird derselbe nach L. S. Kuhn in Cincinnati (Amer. P. Nr. 313 431) zunächst bei niederem Drucke gekocht, dann wird der Druck plötzlich gesteigert, wodurch angeblich das Korn leichter aufgeschlossen werden soll.

Kaln¹⁾ empfiehlt die Patate zur Verarbeitung auf Spiritus, da 100 Kilogr. derselben bis 16 Liter eines sehr reinen Spiritus geben.

R. Ulbricht²⁾ fand für sogenannten Herrenkürbis im Mittel folgende Zusammensetzung:

Bestandtheile	Frucht- schalen	Frucht- fleisch	Samen- gehäuse	Samen- schalen	Samen- inneres	Ganze Frucht
Wasser	83,5	89,0	90,6	32,6	24,7	86,75
Proteinstoffe	2,0	1,1	1,7	11,7	27,3	1,8
Fett	0,6	0,1	0,2	1,1	38,9	0,8
Stickstoff freie Nährstoffe . .	10,5	7,7	5,2	14,4	4,2	7,95
Rohfaser	2,6	1,8	1,0	39,6	1,4	1,8
Mineralstoffe	0,8	0,8	1,3	0,6	3,5	0,9

100 Th. Saft des Fruchtfleisches verschiedener Kürbissorten enthalten 3,8 bis 8 Proc. Zucker.

Es wurden nun 185 Kilogr. Fruchtfleisch verschiedener besserer Kürbissorten zerrieben, zu 396 Liter verdünnt, mit Hefe angestellt und nach der Gährung destillirt, wobei 610 Literprocent Alkohol erhalten wurden. Es wurden ferner 570 Kilogr. Fruchtfleisch verschiedener im botanischen Garten der Akademie zu Ung.-Altenburg erbauter Kürbissorten verarbeitet. Der Rohstoff wurde im Dämpffasse gedämpft, dann mit Leichtigkeit auf einer Kartoffelquetsche in Brei verwandelt, dieser zu 624 Liter verdünnt und mit Presshefe angestellt. Die während der Gährung stark verdickte Maische gab bei der nach 42 Stunden vorgenommenen Destillation 1182 Literprocent Alkohol oder 207 Literprocent für 100 Kilogr. frisches Fruchtfleisch mit 10,6 Proc. Trockensubstanz und 1954 Literprocent für 100 Kilogr. Trockensubstanz. — Vor der Hand hat der Kürbis nur dadurch eine gewisse wirthschaftliche Bedeutung, dass er ohne erhebliche Erzeugungskosten grosse Mengen eines bei geeigneter Verwendung wahrscheinlich beachtenswerthen Nahrungs- und Futtermittels liefert. Wenn und wo der Anbau des Kürbis für diese Zwecke oder — wenn weiter veredelt — als Material für den Brennereibetrieb angezeigt ist, dann gewinnt er durch den Oelgehalt seiner Samen noch weitere Bedeutung. In dieser Beziehung wäre es erwünscht, die Oelgewinnung durch Einführung einer Samenschälmaschine und durch

1) Journ. de fabr. de sucre 26 S. 13.

2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 32 S. 231.

fabrikmässige Verarbeitung mittels hydraulischer Pressen oder durch Extraction auf eine bessere Grundlage zu stellen und durch die Rückstände von der Oelbereitung die Gewinnung eines höchst werthvollen Kraftfuttermittels anzustreben. 100 Kilogrm. entschälte Samen liefern 30 bis 35 Kilogrm. eines trocknenden Oeles, welches frisch als Speiseöl verwendet wird.

Die Saftgewinnung in Rübenbrennereien bespricht H. Briem¹⁾.

Nach C. Meyer in Uerdingen a. Rh. (*D. R. P. Nr. 34 093) werden durch sorgfältiges Filtriren des sauren Hefegutes der Brennereien die meisten Bakterien entfernt. Wird vorher frisch gefälltes Ferrihydrat, Thonerdehydrat, deren Silicate oder Phosphate, frisch abgeschiedene Kieselsäure u. dgl. zugesetzt, so sollen im Filtrate durch das Mikroskop keine Bakterien mehr nachweisbar sein. Zur Herstellung der Maische wird Malz mit Wasser eingeteigt, auf 62° erwärmt, bis die Diastase gelöst ist, dann einer der erwähnten Stoffe zugefügt und filtrirt. Das von Bakterien freie Filtrat gelangt zur Verzuckerung der Maische in den Vormaischbottich und wird hier die Verzuckerung mit der für diesen Process günstigsten Temperatur von 55° vorgenommen. Noch bessere Ergebnisse werden durch doppelte Filtration erzielt. Bei der ersten Filtration werden die Hülsen, Stärkekörner u. s. w. entfernt. Zu dem fast klaren Filtrate wird die voluminöse Masse hinzugefügt und zum zweiten Male filtrirt²⁾. — Bei der jetzigen Darstellung der Kunsthefe wird der süssen Maische ausser der Hefe eine grosse Menge Milchsäurebakterien hinzugefügt; hierdurch wird, namentlich in wärmeren Jahreszeiten, eine starke Säuerung in den Gärbottichen hervorgerufen. Versuche, die Milchsäure durch andere Säuren zu ersetzen, haben bislang keine genügend günstigen Ergebnisse geliefert und so ist es von hohem Werth, ein mit Milchsäure gesäuertes von Bakterien freies Hefegut darzustellen. Das Malz wird daher mit heissem Wasser eingemaischt, bis eine Endtemperatur von 62 bis 64° erreicht ist, ungefähr 24 Stunden bei 45 bis 50° der Säuerung überlassen und bis zur Anstelltemperatur abgekühlt. Statt aber jetzt die Mutterhefe hinzuzufügen, schreitet man zuerst zur Filtration mit Zuhilfenahme einer der genannten voluminösen Masse und nach einer der oben beschriebenen Vorschriften.

Nach Goslich³⁾ gehört für je 1 Kubikm. Maischraum der Gährgefässe eine kupferne ovale Kühlschlange (Fig. 258) von 3 und 1 Centim. lichter Weite, 1 Millim. Wandstärke und je nach der Temperatur des Kühlwassers 5 bis 8 Meter Länge (vgl. S. 867).

Nach Chr. Salzmann in Leipzig (*D. R. P. Nr. 29 057) werden in der Destillircolonne (Fig. 259), damit der Dampf die Maische möglichst gleichmässig durchströmt, die ringförmigen Schalen *a* mit den

1) Organ des österr. Vereins f. Rübenzucker 1885 S. *626 u. 708.

2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 259 S. *321.

3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 9 S. *9.

Abschlussringen *b* versehen, welche den Dampf zwingen, rings herum gleichmässig durch die in den Schalen *a* befindliche Maische zu streichen. Die Maische gelangt mittels der Ueberfallrohre *c* von einer Schale zur anderen und wird, je weiter sie nach unten gelangt, immer mehr ent-

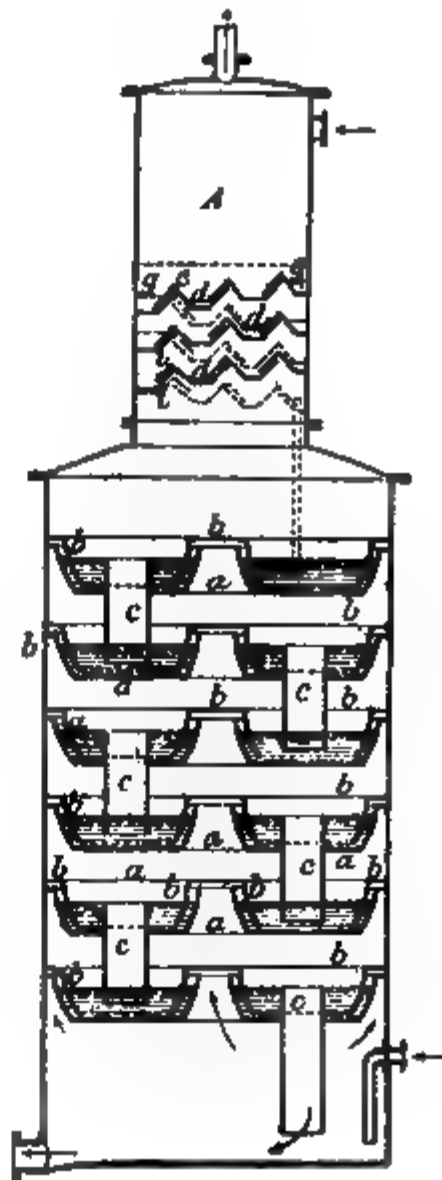
Fig 258.

geistet. — In der Rectificationscolonne *A* fliesst der Lutter über die treppenförmigen Leitkanäle *d*. Der von unten bei *i* eintretende Dampf bewirkt die Entgeistung des Lutters derart, dass derselbe in jeder Stufe der treppenförmig steigenden Kapseln einer selbstständigen Verkokung unterworfen ist. Damit letzteres stets der Fall, muss die Oberkante des Dampfeintrittes bei *e* stets über dem Ueberlaufrücken liegen. Die Colonne *A* ist durch eine Scheidewand in zwei Theile getheilt, um eine Hin- und Herbewegung des Lutters zu erzielen, zu welchem Behufe die Leitkanäle wechselseitig gerichteten Fall haben und die Wand mit der Durchströmöffnung *g* versehen ist, deren Oberkante ebenfalls unter dem Lutterspiegel liegen muss.

F. König in Asti, Italien (*D. R. P. Nr. 30 977 und 32 022) will bei der Destillation von Alkohol, Aether, Erdöl, Ammoniak u. dgl. die aus der siedenden Flüssigkeit entwickelten Dämpfe durch Behälter leiten, welche mit Glas- oder Porzellanscherven, Koks, Bimsstein o. dgl. gefüllt sind. Zu diesem Zwecke steht auf dem Destillationsapparate ein Behälter, welcher mit den genannten Stoffen gefüllt ist.

Auf die Destillirapparate von J. Hampel in Dresden (*D. R. P. Nr. 27 208), L. J. E. Minguet in Paris (*D. R. P. Nr. 27 431),

Fig 259.



A. Marix in Paris (*D. R. P. Nr. 27 431; vgl. J. 1884. 1028) und L. Fontaine¹⁾ mag verwiesen werden.

C. Heckmann in Berlin (*D. R. P. Nr. 33 002) hebt hervor, dass bei den jetzigen Rectificationscolonnen durch die Tropfrohre die obere Schicht abfließt, während es richtiger wäre, die unteren schweren Schichten abzuführen. Zu diesem Zwecke ist, wie Fig. 260 und 261 veranschaulicht, das bisher gebräuchliche Tropfrohr *c* bei einer Kapsel-

Fig. 260.

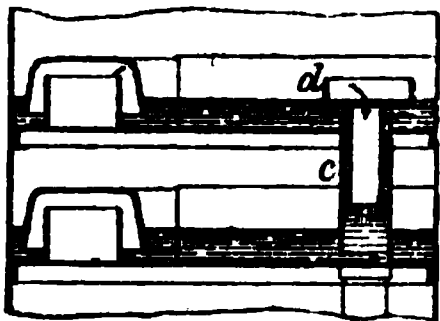


Fig. 261.

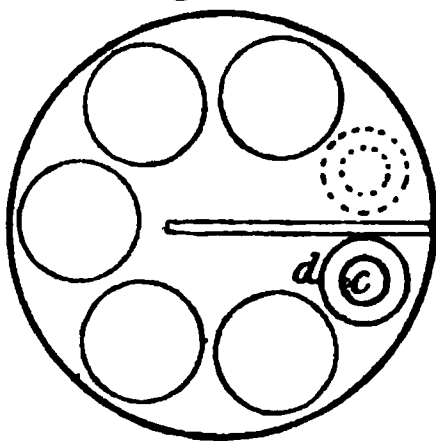
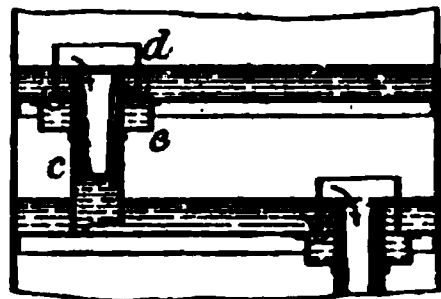


Fig. 262.



colonne mit einem Rohre *d* umgeben, welches etwas vom Boden absteht und über die Flüssigkeitsoberkante hinausreicht. In Fig. 262 geht das Tropfrohr *c* durch eine Vertiefung *e* im Columnenboden und das neue Scheiderrohr *d* bis auf die Höhe des Columnenbodens nieder, so dass der Ueberlauf von der tiefsten Stelle aus erfolgen muss.

A. Nägeli in Wegeleben (*D. R. P. Nr. 33 027) hat an Destillirapparaten eine Einrichtung zur Wiedergewinnung des Alkoholes aus Elutionslaugen getroffen. Die bei der Melasseentzuckerung durch Elution vorkommende, an Alkohol reiche Lauge ist während der Destillation, sobald sich der Alkoholgehalt auf wenige Procent vermindert hat, sehr zur Schaumbildung geneigt und diese nimmt bis zur vollständigen Entgeistung immer noch zu, wodurch das Destilliren erschwert bezieh. verlangsamt wird. Um dasselbe überhaupt zu ermöglichen, muss die Anwendung des indirekten Dampfes vermindert und mehr offener, direkter Dampf verwendet werden, welcher gleichsam als Schaumschläger wirkt, wodurch aber wiederum die Endlauge durch das Condensationswasser in nachtheiliger Weise verdünnt wird. Diese Uebelstände werden vermieden, wenn man die ursprünglich etwa 35 Proc. Alkohol enthaltende Lauge in den mit Heizrohren für Abdampf versehenen Apparat *A* (Fig. 263) bis auf 2 bis 3 Proc. Alkohol abdestillirt. Die Lauge fließt dann durch das Rohr *a* in die unter der Röhrenkammer befindliche Entgeistungscolonne, wo der letzte Rest Alkohol mit offenem Dampf abgetrieben wird, welcher bei *b* eintritt und durch die kleinen Oeffnungen der Ringröhre *c* brauseartig entströmt. Die Endlauge fließt durch die Röhre *d* ab.

Nach J. N. Galland in Paris (*D. R. P. Nr. 32 558) erfolgt bei der Rectification von Spiritus die Entfernung der Aldehyde und

1) Metallarbeiter 1885 S. *194.

Aether in einem besonderen Apparate *C* (Fig. 264), welcher durch Scheidewände *c* in abwechselnd oben und unten verbundene Abtheilungen zerlegt ist. Die Welle *l* trägt Schaufelräder, gelochte Scheiben oder Räder *i*. Die zu reinigende Flüssigkeit tritt durch Rohr *b* in den Reiniger *C*. Die

Fig. 263.

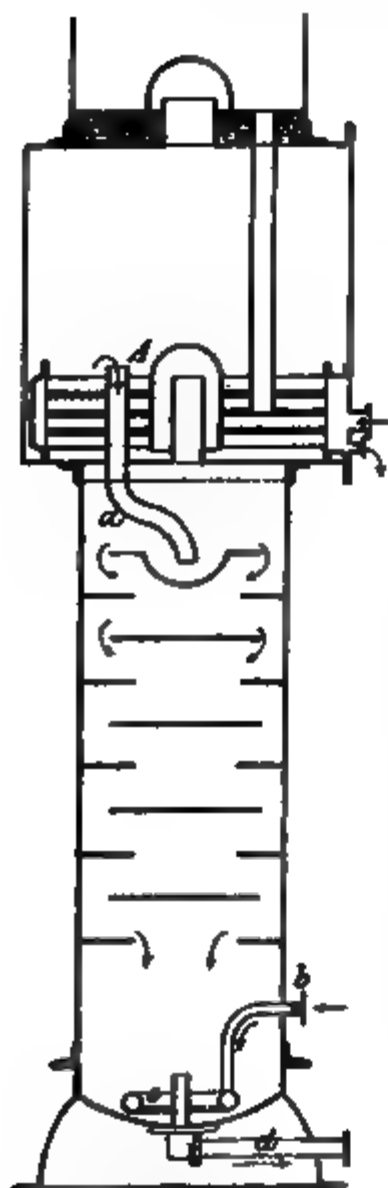


Fig. 264.

durch ihre Drehung in der Flüssigkeit fortwährend angefeuchteten Räder oder Scheiben erzeugen im oberen Theile des Cylinders eine Verdunstung, deren Mengenverhältniss sich nach dem Wärmegrade der Flüssigkeit und der Grösse der Verdunstungsfläche richtet (vgl. S. 872). Um diese Verdunstung zu beschleunigen, wird die in dem Apparate *C* enthaltene Luft von einem Gebläse durch Rohre *f* angesaugt, wobei sie in einem Kühler die verflüssigbaren Aether u. dgl. zurücklässt. Das Gebläse drückt nun die Luft durch einen Vorwärmer, wo sie die ursprüngliche Temperatur wieder erhält, und dann durch das Rohr *h* in den Reinigungsapparat *C* zurück. Diese erwärmte Luft streicht durch die gelochten Wände im oberen Theile des Cylinders, welche ihre Vertheilung bewirken,

nimmt wiederum Dämpfe auf, bringt sie in den Kühlapparat u. s. f. Es wird also immer dieselbe Luft wieder benutzt. Um zu vermeiden, dass die Flüssigkeit im Reinigungs-cylinder sich durch die Verdunstung abkühlt, wird durch die Rohrschlange *x* eine heisse Flüssigkeit oder Dampf in der einen oder in der anderen Richtung geleitet. In der vorliegenden Ausführung tritt das heisse Wasser, nachdem es den Vorwärmer durchlaufen, durch das Rohr *z1* in die Rohrschlange und von da durch das Rohr *z2* in den Vorwärmer ¹⁾.

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 259 S. *225.

Nach A. Schmidt u. Sohn in Naucn (Oesterr.-U. P. v. 3. Okt. 1884) sollen zur Erzielung eines rein schmeckenden Spiritus die Dämpfe aus der Luttercolonne von der Rectificationscolonne möglichst fern gehalten werden. Die Dämpfe aus der Maischcolonne *A* (Fig. 265) treten in bekannter Weise durch Rohr *r* in die Rectificationscolonne *B* über und der aus denselben niedergeschlagene Lutter sammelt sich in der Luttercolonne *C*. Um hierbei zu verhüten, dass die

Fig. 265.

fuseligen Dämpfe aus der Luttercolonne *C* durch die darüber liegende Rectificationscolonne *B* getrieben werden, sind beide Colonnen durch einen dichten Boden *c* von einander getrennt, auf welchem nur ein geringer Theil des Lutters verbleibt, während der grössere Theil durch die Abfallröhren sich nach unten begibt, die nach kurzem Betriebe durch den auf den Zwischenböden sich ansammelnden Lutter einen Wasserverschluss an ihren unteren Mündungen erhalten, wodurch ein Aufsteigen nennenswerther Mengen der Lutterdämpfe in der Rectificationscolonne unmöglich gemacht wird. Natürlich kann die Ueberleitung des oberhalb des Bodens *c* stehenden Lutters nach der Luttercolonne auch durch ein ausserhalb der Colonne angebrachtes Rohr erfolgen. Damit ferner dem Alkohol dadurch, dass auf den Siebböden der Rectificationscolonne *B* Fuselöl sich ansammelt, ein schlechter Geruch und Geschmack nicht er-

theilt werde, befindet sich bei jedem Siebboden *i* ein Ablasshahn *h*, durch welchen das Fuselöl bei ununterbrochenem Betriebe in das Saugrohr *D* des Injectors *f* abgelassen werden kann. Durch Oeffnen des Absperrventiles am Dampfrohre *q* wird der Inhalt des Rohres *D* durch das mit Rückschlagventil *e* versehene Druckrohr der Maischcolonne *A* wieder zugeführt. Dieses Rückschlagventil verhindert gleichzeitig das Heraus-treten der Maische aus der Maischcolonne. Die Dämpfe aus der Luttercolonne *C* treten bei *a* in ein mit Rückschlagventil *d* versehenes Rohr aus und bei *b* unten in die Maischcolonne *A* zurück. Hier wird durch das Rückschlagventil *d* das Eintreten von Maische aus der Maischcolonne in die Luttercolonne verhindert.

In der Destillircolonne von P. A. Maillet und T. A. Pagniez in Paris (*D. R. P. Nr. 31 003) liegen abwechselnd über einander feste und bewegliche Schalen *f* (Fig. 266) und *b*. Die festen Schalen *f* sind kegelförmig nach dem Rande zu vertieft, in der Mitte von einem Ueberlaufrohre *U* durchbrochen und durch mehrere Vorsprünge an der Wandung der Colonne befestigt, die beweglichen Schalen *b* dagegen sind nach der Mitte zu vertieft und sämtlich an einer durch die Ueberlaufrohre hindurchführenden drehbaren Achse *A* befestigt. In die Randvertiefung der festen Schalen taucht ein Abschlussring *R* ein. Die zu destillierende Maische ergiesst sich in ununterbrochenem Strome über sämtliche Schalen des Apparates, indem sie nach einander ein Ueberfallrohr, eine bewegliche Schale, einen Abschlussring, eine feste Schale, ein Ueberfallrohr trifft u. s. f., während der Alkoholdampf die Maische an den Abschlussringen und beim Herabfließen von den beweglichen Schalen durchkocht. Um zu verhüten, dass sich hierbei feste in der Maische suspendirte Theilchen an den Schalen ansetzen, wodurch allmählich eine Verstopfung der Colonne herbeigeführt werden könnte, sind sowohl die beweglichen als auch die festen Schalen auf der Unterseite mit vertical abstehenden spiralförmigen Schabebledchen *S* versehen, welche sich ihrer Form genau anschliessen und in Folge der Drehung der beweglichen Schalen beide Arten Schalen fortwährend in Richtung des Maischstromes bestreichen.

Fig. 266.

Das Wesentliche des Apparates zur ununterbrochenen Destillation von L. Béchaux in Pruntrut (*D. R. P. Nr. 33 300) besteht aus mehreren in Wasserbädern liegenden flachen rechtwinkligen Schlangenrohren, in welchen die alkoholische Flüssigkeit in dünner Schicht unter Verdampfung des Alkohols bezw. der leichter flüchtigen Stoffe (Aldehyd u. s. w.) hinabfließt. Derartige Schlangenrohre liegen auch im Condensator. Die Flüssigkeit fließt von einem Schlangengange auf den nächstfolgenden nicht etwa frei herab, sondern wird durch kleine, seitlich belagene Sammelröhrchen herabgeleitet, so dass die Alkoholdämpfe

ungehindert emporsteigen können, ohne dabei die Flüssigkeit durchdringen zu müssen.

Nach S. Moral in Posen (*D. R. P. Nr. 33 496) befindet sich an Destillirapparaten zur Herstellung von Gewürzsprit für sogenannte französische Liqueure im Hute *A* (Fig. 267) ein Sieb *a*,

Fig. 267

über diesem eine Platte *b* mit aufwärts gehendem Rohr *c*, welches mit einer Kappe *d* bedeckt ist. Ueber der Platte *b* ist eine zweite trichterförmige Platte *f* angeordnet, welche mit einem aufwärts gehenden, mit Kappe *h* versehenen Rohre *g* und einem mittleren, nach unten gehenden Rohre *i* versehen ist; letzteres Rohr geht durch *b* und *a* hindurch bis dicht über den Boden einer auf *i* aufgeschraubten Flasche *l*, welche bei *e* mit Löchern versehen ist. Ueber der Platte *f* ist noch ein Sieb *k* angeordnet. Der in der Destillirblase befindliche verdünnte Weingeist, in welchen die in einem Siebkorbe befindlichen Kräuter, Wurzeln u. dgl. eintauchen, wird durch die in der Blase befindliche Heizschlange oder im Nothfalle durch Herdfeuer zum Sieden gebracht. An dem Siebe *a* schlagen sich die Dämpfe ein wenig nieder und ebenso an der Platte *b*, so dass die schlechten Bestandtheile immer wieder in die Blase zurückfallen. Der sich zwischen *b* und *f* bildende Niederschlag, welcher ebenfalls schlecht schmeckende Bestandtheile enthält, wird nach Beendigung der Behandlung und nach erfolgtem Erkalten durch den Hahn *m* abgelassen. Das Sieb *k* bewirkt ebenfalls einen Niederschlag; derselbe fließt durch das Rohr *i* in die Flasche *l*, woselbst er gesammelt wird. Die durch

Rohr *D* abgehenden Dämpfe geben im Kühler einen von allen schlecht schmeckenden Bestandtheilen freien Gewürzsprit und nur eine verschwindend kleine Menge Nachlauf, während das übelschmeckende Produkt durch den Hahn *m* abgezogen wird.

Der ähnlichen Zwecken dienende Destillirapparat von Ch. F. Blaufus-Weiss in Montpellier (*D. R. P. Nr. 29 720) erscheint weniger zweckentsprechend.

Bei der ununterbrochenen Destillation in kupfernen Colonnenapparaten erhält man nach R. Rempel¹⁾ einen schlechten

1) Populäre Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1885 S. 486.

Spiritus lediglich durch die Zersetzung schwefelhaltiger Verbindungen, welche sich neben dem Fuselöle in den Apparaten ansammeln und daher regelmässig entfernt werden sollten.

Geissler¹⁾ untersuchte die Kartoffelschlempe von verschiedenen Gütern:

Nr. der Schlempe	Trockenrückstand in Procenten	Asche in Procenten	P ₂ O ₅	Milchsäure	Essigsäure	Mauke
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	
1	6,3	0,8	0,1	0,378	0,081	Mauke
2	3,84	0,714	0,080	0,09	0,153	O
3	7,39	0,743	0,125	0,391	0,057	O
4	2,62	0,34	0,056	0,213	0,081	Mauke
5	6,06	1,27	0,075	0,943	0,085	O
6	6,13	0,74	0,086	0,505	0,171	O
7	7,74	0,92	0,01	0,517	0,043	Mauke stark

Zwischen Säuregehalt und Mauke scheint somit keine Beziehung vorhanden zu sein.

Eine Kartoffelschlempe, durch deren Genuss Kühe erkrankt waren, ergab nach G. Kassner²⁾ durch Ausschütteln mit Amylalkohol wesentlich Solanidin nebst etwas Solanin, so dass der grösste Theil des aus gekeimten Kartoffeln stammenden Solanins in dem sauren Maischrückstände bereits zu Solanidin gespalten war.

Zur Herstellung von Schlempekuchen wird nach M. Hatschek in Wien (D. R. P. Nr. 27 136) die Schlempe zur Abscheidung ihrer schlammigen, nach bekanntem Verfahren auf Futterkuchen zu verarbeitenden Bestandtheile bei einer Temperatur von 80° und darüber durch Bottiche mit Doppelböden filtrirt, zwischen welche vor Beginn der in horizontaler Richtung erfolgenden Zuführung der Schlempe eine den oberen Boden bedeckende Menge heissen Wassers von 90 bis 98° eingelassen wird.

Zur Herstellung von trockenem Viehfutter aus Schlempe wird 1 Hektoliter derselben nach H. Hencke u. Comp. in Grüneck (*D. R. P. Nr. 25 916) mit einer Lösung von 25 Grm. Hausenblase in 1 Liter Wasser versetzt, um die Albuminate zu fällen. Nach dem Absetzen lässt man die klare Flüssigkeit abfliessen, fügt zur Entsäuerung der zurückbleibenden Masse etwa 300 Grm. Schlemmkreide hinzu und bringt sie auf Filterpressen. Ist durch das Filtriren und Pressen die Schlempe so weit entwässert, dass sie teigförmig und kleisterartig geworden, so wird die Masse auf die Darre gebracht³⁾.

1) Pharm. Centralh. 1885 S. 436.

2) Archiv der Pharm. 223 S. 24.

3) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 255 S. *477.

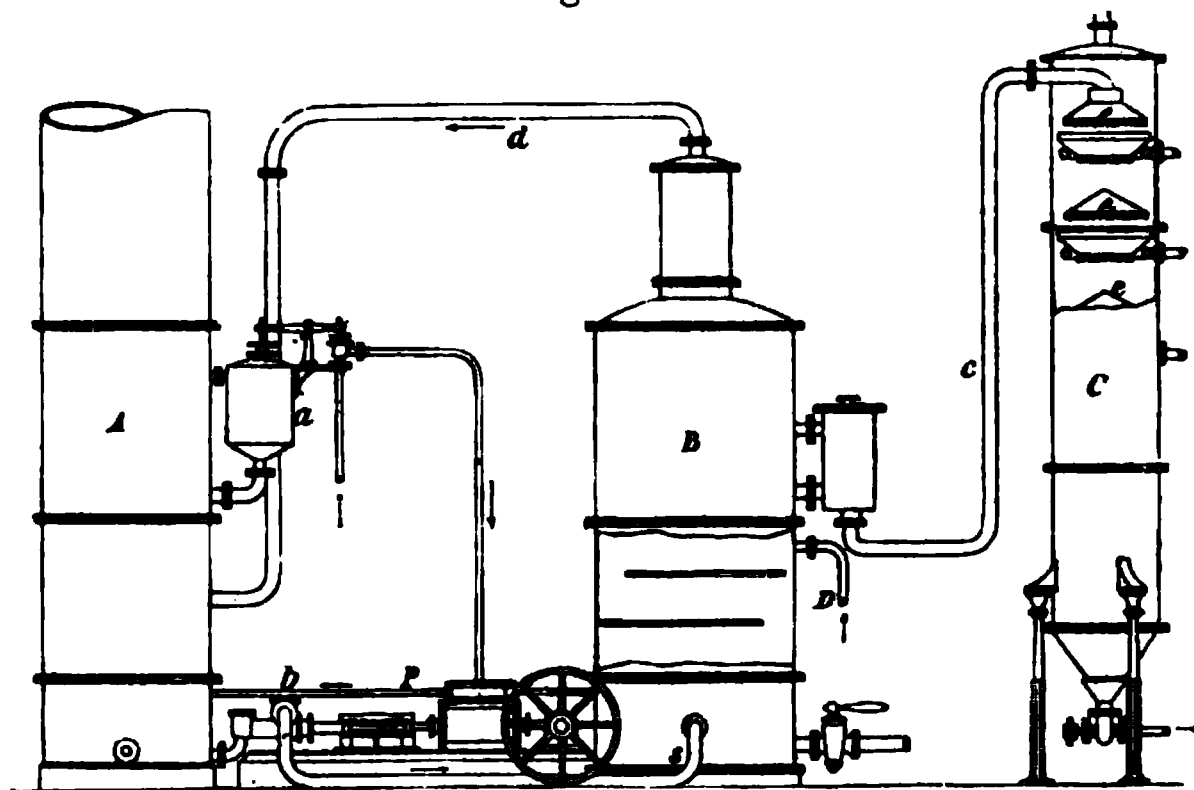
Nach Analysen von Soxhlet¹⁾ haben die so erhaltenen Futtermittel nass (I) und getrocknet (II) folgende Procentzusammensetzung:

		Wasser	Protein	Fett	Stickstoff freie Extractst.	Rohfaser	Asche
Weizenschlempe	I	89,20	1,40	0,60	8,30	0,30	0,20
	II	11,39	28,28	8,54	33,85	8,60	8,74
Kartoffelschlempe (schlecht gereinigt)	I	93,90	1,20	0,20	3,50	0,70	0,50
	II	7,83	23,08	3,55	40,54	8,60	6,40
Roggenschlempe (stark ausgewaschen)	I	91,10	1,90	0,30	5,20	1,00	0,50
	II	5,82	20,81	4,23	58,20	7,08	3,86
Maisschlempe	I	90,60	1,80	1,00	5,20	1,00	0,40
	II	11,12	21,44	11,44	38,96	10,54	6,50
Biertreber	I	76,60	4,90	1,10	11,00	5,20	1,20
	II	9,00	19,89	6,62	50,44	9,21	4,84

Weitere Versuche müssen zeigen, in wie weit dieses Verfahren vortheilhafter ist als die Trocknung der ganzen Schlempe (vgl. J. 1884. 1032 u. 1300).

J. F. Höper in Hamburg (*D. R. P. Nr. 33 837) will Schlempe, Melasseentzuckerungslaugen u. dgl. unter Anwendung überhitzten Dampfes concentriren und trocknen. Die Dampfmaschine *P* (Fig. 268) befördert die Schlempe aus der Destillircolonne *A* durch Rohr *s* unten in den Verdampfapparat *B*. Der Stand der Flüssigkeit im Apparate *A* soll dadurch

Fig. 268.



geregelt werden, dass ein Schwimmer im Gefässe *a* durch Hebelübertragung auf die Dampfzuführung der Pumpe *P* wirkt. Der beim Aufsteigen der Schlempe im Apparate *B* entwickelte Dampf von 3 bis 3,5 Atmosphären Ueberdruck kann durch Rohr *d* in den Destillirapparat geführt werden. Ebenso wird der durch Rohr *D* in den Apparat *B* eintretende überhitzte Wasserdampf durch Rohr *b* zur vollständigen Aus-

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 751.

nutzung nach *A* geleitet. Die im Apparate *B* theilweise concentrirte Flüssigkeit geht durch Rohr *c* zu dem Säulenapparate *C*, wird hier durch die Glockeneinsätze *e* wiederholt zertheilt und schliesslich unten durch eine Pumpe angesaugt, um durch Filterpressen gedrückt zu werden. Die Kuchen werden in bekannter Weise getrocknet. Die ablaufende Flüssigkeit wird durch eine in den Kühlern der Destillir- und Rectificirapparate angebrachte Schlange gepumpt und auf diesem Wege bis auf 75° und darüber erwärmt. Die erwärmte Flüssigkeit wird durch einen cylindrischen Apparat geleitet und auf grosser Oberfläche fein vertheilt. Durch eine Luftpumpe ist in dem Apparate eine Luftverdünnung erzeugt, so dass die Flüssigkeit schnell verdampfen kann, wobei eine beträchtliche Abkühlung erfolgt. Aus dem Verdampfapparate gelangt die Flüssigkeit in einen Sammelbehälter und wird durch eine Dampfpumpe wieder durch die Schlange des Kühlers in den Verdampfapparat gepumpt, bis eine genügende Concentration erzielt ist.

G. Pröber in Rositz (*D. R. P. Nr. 26 420) bringt die zum Abdampfen und Calciniren bestimmte Schlempe u. dgl. mittels der Pumpe *e* (Fig. 269) in den Behälter *c*, so dass sie durch Oeffnungen *i* auf die obere Platte *a* des Ofens fallen, um den Feuergasen entgegen nach unten zu fliessen. Bei *k* angelangt, werden die Laugen mittels Saugrohr *g*

Fig. 269.

und Pumpe *e* nach dem Behälter *c* zurückgeführt, bis sie die zur Verbrennung erforderliche Beschaffenheit erlangt haben. Man führt nun die Massen durch Rohr *h* in die Abtheilung *b*, um dieselben durch die über die Feuerbrücke schlagenden Flammen der Feuerung *d* zu verbrennen. Die Bedienungsöffnungen *n* können durch eiserne Thüren verschlossen werden.

Bekanntlich haben frisch bereitete *Liqueure*, auch bei Verwendung der feinsten Stoffe, einen wenig angenehmen Geruch und Geschmack. Man schmeckt die einzelnen Bestandtheile heraus und der Geschmack und Geruch des Fabrikates ist kein edler und harmonischer; vielmehr bedarf es eines Monate bis Jahre langen Lagerns, um der Waare die nöthige Reife zu geben. Welche Vorgänge diese Geschmacksverbesserung beim Lagern bedingen, ist noch nicht bekannt. Nach Versuchen von J. Bersch¹⁾ war ein frisch bereiteter Liqueur nach 2 bis 3 Monate

1) Zeitschrift f. landwirthschaftl. Gewerbe 1885 S. 86.

langem Lagern bei Zimmertemperatur schon ziemlich gut. Dagegen war die Reifung beim Lagern im Keller bei 12 bis 14° erst nach vielen Monaten vollendet. Sehr schnell erfolgt dieselbe bereits bei einer Temperatur von 24 bis 30°. Kurzes, 10 bis 12 Stunden andauerndes Erhitzen auf 60 bis 70° gibt dem Liqueur eine solche Reife, dass derselbe nur noch einige Wochen zu lagern braucht, um zur feinsten alten Waare zu werden. Licht und Luft wirken während des Erwärmens nachtheilig und sind deshalb völlig auszuschliessen.

Versetzt man nach C. A m t h o r ¹⁾ eine mit C a r a m e l gefärbte alkoholische Flüssigkeit mit Paraldehyd, so bildet sich ein brauner Niederschlag und die Flüssigkeit wird entfärbt. Zur Ausführung des Nachweises werden dem entsprechend 10 Kubikcentim. der zu untersuchenden Flüssigkeit in einem engen hohen Gefässe mit senkrechten Wänden mit 30 bis 50 Kubikcentim. Paraldehyd (je nach der Stärke der Färbung), hierauf mit absolutem Alkohol versetzt, bis sich die Flüssigkeiten mischen. Bei Wein sind 15 bis 20 Kubikcentim. Alkohol nöthig. War Caramel vorhanden, so hat sich nach 24 Stunden am Boden des Gefässes ein bräunlichgelber bis dunkelbrauner, fest anhaftender Niederschlag abgesetzt. Man giesst jetzt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht zur Entfernung des Paraldehyds mit etwas absolutem Alkohol nach. Den Niederschlag löst man in heissem Wasser, filtrirt und engt auf 1 Kubikcentim. ein. Aus der Stärke der Farbe kann man ungefähr auf die Menge des vorhandenen Caramels schliessen. Sind die in zu untersuchendem Weine vorhandenen Caramelmengen sehr gering, so muss man über Schwefelsäure, am besten mit Zuhilfenahme einer Luftpumpe auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ eingengen, filtriren und nun wie oben verfahren. Eindampfen durch Erwärmen ist unbedingt zu vermeiden, da sich sonst leicht caramelartige Produkte bilden können, welche zu Täuschungen Anlass geben. So gab ein schwach gefärbter, ganz reiner Naturwein die Caramel-Reaction nicht; dieselbe entstand aber sehr deutlich, nachdem der Wein auf $\frac{1}{3}$ eingekocht und dann wieder auf das frühere Volumen gebracht worden war. — Zur Herbeiführung der Reaction mit Phenylhydrazin wird die filtrirte Lösung des mit Paraldehyd erzielten Caramel haltigen Niederschlages in eine frisch bereitete, klare, salzsaure Phenylhydrazinlösung von der durch E. F i s c h e r (J. 1884 758) angegebenen Concentration eingegossen. Der Niederschlag entsteht schon in der Kälte; doch kann dessen Entstehung durch ganz kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade befördert werden. Ist sehr wenig Caramel vorhanden, z. B. wenn die Lösungen nur hellgelb gefärbt sind, so entsteht anfangs Trübung und der Niederschlag setzt sich erst nach 24 Stunden vollständig ab. Man schichtet, da die Phenylhydrazinlösung schon nach kurzem Stehen rothbraune, harzartige Produkte bildet, welche die Reaction vorzüglich bei kleinen Mengen verdecken könnten, eine etwa 2 Kubikcentim. hohe Aetherschicht in dem Reagens-

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 30.

glase über die Flüssigkeit; der Aether nimmt, namentlich wenn man das Glas mehrmals sanft umkehrt, die harzartigen Körper mit Leichtigkeit auf und bildet damit eine mehr oder weniger gefärbte Lösung. In der unten stehenden wässerigen Flüssigkeit setzt sich der amorphe schmutzig- oder rothbraune Caramelniederschlag ab.

Wenn man nach H. Hager¹⁾ zu 3 Kubikcentim. reinem Alkohol 3 Tropfen Mercuronitratlösung (1 : 9) setzt und schüttelt, so entsteht eine milchige Mischung mit gelblichweissem Farbentone und nach mehrstündigem Stehen setzt sich ein ziemlich starker blassgelber Bodensatz ab. Aehnlich ist das Verhalten, wenn ein Kornspiritus an Stelle des reinen Spiritus gesetzt wird, vorausgesetzt, dass dieser frei von Essigäther oder ähnlichen Aethern ist. Nach 6 bis 9stündigem Stehen zeigen die vorstehenden Mischungen einen starken blassgelben Bodensatz und die darüber stehende Flüssigkeit ist klar und wie Spiritus hell. Werden etwa 3 Kubikcentim. Spiritus aus Kartoffeln, also Amylalkohol enthaltend, mit 3 Tropfen jener Mercuronitratlösung versetzt und geschüttelt, so entsteht eine bläulichweisse, bedeutend schwächer milchig trübe Mischung, welche nach 9 bis 12stündigem Stehen einen sehr geringen, etwa $\frac{1}{3}$ so starken Bodensatz wie in dem reinen Weingeiste bildet. Dieser Bodensatz ist rein weiss; die darüber stehende Flüssigkeit ist nicht völlig klar und wasserhell, sondern bewahrt eine bläulichweisse Trübung viele Stunden hindurch. Aehnlich verhält sich ein Spiritus, welcher Spuren Essigäther enthält, in welchem Spiritus der Fuselgeruch künstlich verdeckt ist.

G. Th. Gerlach²⁾ stellt die verschiedenen Angaben über das Mischen von Alkohol und Wasser zusammen.

Ein Spiritusbrenner³⁾ gibt folgende Betriebsergebnisse seiner Brennerei:

Als Grundlage ist ein Bottich zu 3300 Liter Maischraum und 50 Centner (2500 Kilogramm.) Kartoffeln Maischmaterial angenommen; die Unkosten betragen für jeden Bottich:

für Hefe, Besen, Spunde, Pumpenleder, Bürsten, Klempner-,	
Seiler- und Riemerarbeiten u. dgl.	0,27 Mark
„ Schmiere, Licht, Talg u. dgl.	0,25 „
„ Mankos, Kohlen, Gespanndienste	8,00 „
„ Böttcher-, Kupferschmiede-, Schmiede- und Maschinen-	
bauarbeiten	1,55 „
„ Tagelöhne einschl. Tantième des Brenners	6,20 „
„ Malzmaterial (Gerste, Hafer)	18,00 „
„ Maischsteuern	42,23 „
„ Verkaufsspesen, Baureparaturkosten, Generalkosten, Ver-	
zinsung, Amortisation	8,50 „
	<hr/>
	Summe 85,00 Mark

1) Pharm. Centralh. 1885 S. 304 u. 460.

2) Chem. Industrie 1885 S. 240; Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 490.

3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1885 S. 726.

Von vorstehenden Unkosten geht ab der Werth der Schlempe mit 1/2 Pfg. auf 1 Liter 16,50 Mark

Es bleiben für den Bottich Unkosten 68,50 Mark

Hierzu tritt der Werth von 50 Ctr. Kartoffeln, welche zum 4. Th. des Roggenpreises zu berechnen sind = 7,00 : 4 = 1,75 x 50 = 87,50 „

Es muss also durch Spiritus der volle Werth des Bottichs mit 156,00 Mark ausgeglichen werden.

Um nun diesen Werth zu erlangen, muss der Preis für 10000 Literprocente betragen :

bei einer Durchschnittsausbeute von 9 Proc.	=	52,50 Mark
„ „ „ „ 8 3/4 „	=	53,97 „
„ „ „ „ 8 1/2 „	=	55,72 „
„ „ „ „ 8 1/4 „	=	56,77 „

Vorstehende Aufstellung zeigt zur Genüge, dass der Brennereibetrieb zum Zwecke der Spiritusgewinnung nach Lage der gegenwärtigen Konjunktur sehr erhebliche Verluste mit sich bringt.

Statistik.

Die Spiritusproduktion im deutschen Steuerverein des Brennjahres vom 1. Oktober 1883 bis 30. September 1884

betrug etwa	361 729 800 Liter
in demselben Zeitraum 1882/83 .	320 259 300 „
„ „ „ 1881/82 .	375 292 200 „

Die Spiritusausfuhr bezifferte sich in den gleichen Zeiträumen :

1883/84 auf	98 370 400 Liter
1882/83 „	73 355 700 „
1881/82 „	114 140 500 „

Die Ueberproduktion hat auch für Spiritus eine Höhe erreicht, dass die Preise häufig die Selbstkosten nicht decken (vgl. S. 777); es ist also Betriebs-einschränkung erforderlich 1).

Oesterreichs Spiritusindustrie stellt sich für 1883/84 folgendermaassen :

	Brennereien in Betrieb		Verwendete Destillirapparate		Versteuerte Hektoliter absolut. Alkohol
	überhaupt	mit Presshefe-erzeugung	künstliche	einfache	
Oesterreich	33 772	—	1800	30 889	753 699
Ungarn u. Siebenbürgen	60 839	22	611	60 254	737 163
Kroatien u. Slavonien .	19 800	1	1	19 799	19 242
Ungarische Krone . . .	80 639	23	612	80 053	756 405
Militärgrenze	12 018	—	—	12 018	7 733
Oesterreich-Ungarn . .	126 429	57	2412	122 960	1 517 836

1) Vgl. Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1885 S. 609.

Je grösser also die Zahl der Brennereien in einem Lande, desto geringer ist die relative Erzeugung. Böhmen und Galizien, welche die geringste Zahl Brennereien gegen ihre Grundfläche haben, erzeugen am meisten Alkohol. Es sind aber durchgängig grössere Brennereien, um welche es sich hier handelt, nicht Anstalten, die nur dem Namen nach Brennereien, der That nach einfache Kessel sind, die jährlich nicht über einige Hektoliter Branntwein erzeugen. Brennereien der letzteren Art dagegen finden sich stark vertreten ausser in den österreichischen Alpen und in Dalmatien in den Ungarn zugehörigen Ländern und in der Militärgrenze.

Die kleinen Brennereien verarbeiten in Niederösterreich, im Küstenland und in den Alpenländern vorzugsweise Stein-, Kernobst und Weintreber, auch Beerenfrüchte, in Oberösterreich Getreide, in Dalmatien Treber ziemlich allein. In Ungarn und Siebenbürgen stehen Steinobst und Treber im Vordergrund, in Kroatien und Slavonien reiht sich ihnen Kernobst an. In der Militärgrenze endlich fällt das Hauptgewicht auf Steinobst.

Die grösste Brennerei des Reiches (Liebau) verarbeitet Melasse. Die grossen auch Presshefe erzeugenden Brennereien bei Wien (St. Marx, Reindorf, Ottakring), verarbeiten Korn, die grossen ungarischen Brennereien vorzugsweise Mais. An die grossen ungarischen Brennereien schliessen sich Mästungen von grösstem Umfang an, während die Schlempe der grossen Wiener Brennereien an die „Milchmaier“ verkauft wird.

Norwegen hat 24 Brennereien. Die Produktion, Einfuhr und Ausfuhr von Spiritus, alles auf 50 Proc. Alkohol reducirt, betrug während der letzten 10 Jahre Hektoliter:

	Produktion	Einfuhr	Ausfuhr	Verbrauch	Liter auf den Kopf
1874	6094	5811	56	10849	6,1
1875	5244	6638	40	11842	6,5
1876	5842	6460	34	12268	6,7
1877	6031	5052	16	11067	6,0
1878	5974	3392	894	8472	4,5
1879	7762	1213	2783	6192	3,3
1880	7540	1085	1163	7462	3,9
1881	7190	1109	2496	5803	3,0
1882	7342	1000	1102	7240	3,8
1883	6502	1102	1247	6357	3,3

Frankreichs Spiritusindustrie (vgl. J. 1884. 1040) ergab für 1884 Hektoliter Alkohol:

a) von gewerbsmässigen Brennern:			
aus Wein	25 241	}	1 872 534
„ Obstwein	746		
„ Trebern	8 538		
„ mehligten Stoffen . . .	485 001		
„ Runkelrüben	569 257		
„ Melasse	778 734		
„ anderen Stoffen . . .	5 037		
b) von Eigenbrennern (bouilleurs de cru):			
aus Wein	10 110	}	61 930
„ Obstwein	14 821		
„ Trebern	37 099		
Zusammen		1 934 464	
<hr/>			
Einfuhr	188 509		
Ausfuhr	265 763		

Für die Niederlande ergibt sich:

im Jahre	Branntwein- steuer fl.	Für den Kopf fl.	Branntwein- verbrauch Hektoliter zu 50 Proc.	Für den Kopf Liter
1883	22 497 000	5,42	394 000	9,49
1882	22 107 000	5,39	388 000	9,46
1881	22 709 000	5,59	398 000	9,81
1880	22 542 000	5,59	395 000	9,80
1879	21 829 000	5,48	382 000	9,62
1878	22 081 000	5,61	386 000	9,85
1877	21 111 000	5,46	385 000	9,97
1876	20 049 000	5,26	378 000	9,93
1875	18 707 000	4,97	352 000	9,38

Die Erzeugung von Spiritus in Grossbritannien betrug:

Finanzjahr (bis 1. April)	England Gallonen	Schottland Gallonen	Irland Gallonen	Vereinigtes Königreich Gallonen
1883	10 041 306	19 321 576	9 079 932	38 442 814
1884	10 552 386	20 164 992	9 641 713	40 359 091
1885	10 561 749	20 610 951	9 833 786	41 006 486

Der Spiritusverbrauch in England betrug:

Jahr	Britischer Spiritus		fremder Spiritus		Zusammen
	Gallonen	Gallonen f. d. Kopf	Gallonen	Gallonen f. d. Kopf	Gallonen für den Kopf
1852	25 200 879	0,916	4 866 259	0,177	1,093
1862	18 836 187	0,644	5 193 641	0,177	0,821
1872	26 872 183	0,844	9 068 329	0,285	1,129
1882	28 554 264	0,809	8 338 578	0,236	1,045
1883	28 713 997	0,806	8 289 841	0,233	1,039
1884	27 994 727	0,778	8 165 840	0,227	1,005

Die Ausfuhr von Spiritus aus England betrug:

1883	2551 466 Gallonen
1884	2811 024 „
1885	2588 078 „

Auf Lager befanden sich Ende 1884 in England 6 914 637 Gallonen, in Schottland 32 356 198, in Irland 19 974 789 Gallonen, also gewaltige Massen.

Milch, Butter und Käse.

Die Milchwirthschaftliche Versuchsstation in Kiel verarbeitete nach Schrod t¹⁾ im J. 1884 28 492 Kilogrm. Milch und verwerthete

1) Milchzeit. 1885 S. 212.

diese zu 3025,80 M., 1 Kilogrm. Milch daher zu 10,6 Pf. Am vortheilhaftesten erwies sich die Verarbeitung der ganzen Milch zu Kamembert-Käse, da 1 Kilogrm. sich auf 21,9 Pf. stellte. Bei der Herstellung von Käse aus Magermilch brachte 1 Kilogrm. derselben für Holsteiner Käse 2,23 Pf., Limburger Käse 4,34 und Kümmelkäse 3,39 Pf.

A. Müffelman¹⁾ nimmt für Mecklenburg bei guter Fütterung im Durchschnitte 3,18 Proc. Fett in der Milch an, ferner 28 Liter Milch zur Herstellung von 1 Kilogrm. Butter im Werthe von 2,24 M. Hier-nach ist 1 Liter Milch von 2,78 Proc. Fett 7 Pf. werth, bei 3,18 Proc. Fett 8 Pf. und bei 3,58 Proc. 9 Pf.

Ueber die Constitution der Milch macht L. Schischkoff²⁾ Bemerkungen und Vorschläge zur Herstellung künstlicher Milch.

Die Bezahlung der Milch nach Fettgehalt bespricht eingehend M. Fleischmann³⁾. — Niesmann⁴⁾ macht betr. Mittheilungen über die Soldiner Molkerei.

Ueber die Milchverarbeitung mit Schleudern haben W. Fleischmann und J. Berendes⁵⁾ zahlreiche Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass namentlich der Separator von Laval (*D. R. P. Nr. 29 218) empfehlenswerth ist.

W. Benzon in Nykjöbing (*D. R. P. Nr. 32 081) beschreibt einen Apparat, um abgerahmte Milch mit Fettstoffen zu mischen. (Wozu das Gemisch dienen soll wird nicht gesagt; Vgl. J. 1884. 1057.)

Zum Conserviren von Milch füllt sie L. Scherff in Ellrich (*D. R. P. Nr. 30 204) nach dem Sterilisiren in luftleere oder mit indifferenten Gasen gefüllte Flaschen. — Die Haltbarkeit der Milch wird gelobt⁶⁾.

J. van Geuns⁷⁾ findet, dass erhitzte Milch (pasteurisirt) viel später sauer wird, als andere, und dass durch das Erhitzen die niederen Organismen unschädlich gemacht werden.

Als Milchconservierungsmittel empfiehlt S. Sanborn in San Francisco (Amerik. P. Nr. 327 023) ein Gemisch von Kaliumnitrat, Natriumcarbonat, Natriumhyposulfit, Calciumsulfit, mit Chlornatrium und Zucker.

Zur Bestimmung des Milchzuckers in der Milch fällt H. W. Wiley⁸⁾ die Albuminate mit Mercuronitrat, filtrirt und polarisirt.

1) Milchzeit. 1885 S. 361.

2) Journ. de Pharm. et de Chim. 12 S. 348.

3) Milchzeit. 1885 S. 786; vgl. Fleischmann: Der Stand der Prüfung der Kuhmilch für genossenschaftliche und polizeiliche Zwecke. 1855, Darmstadt, bei Ernst Wiener, S. 24.

4) Milchzeit. 1885 S. 625.

5) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 31 S. 367.

6) Milchzeit. 1885 S. 546.

7) Archiv f. Hygiene 1885 S. 464.

8) Amer. Chem. Journ. 6 S. 289.

Büffelmilch und daraus dargestellte Butter hatten nach W. Fleischmann¹⁾ folgende Zusammensetzung:

	Milch	Butter
Wasser	84,230	15,504
Fett	6,690	82,313
Proteinstoffe, Milchzucker u. Milchsäure	8,224	2,010
Asche	0,856	0,173

Ferner waren in der Versuchsmolkerei Raden 359 Kilogrm. Rahm entsprechend 2015,5 Kilogrm. Milch zum Verbuttern gekommen. Die Rahmmenge betrug hiernach von der Milchmenge 17,81 Proc.

Aus dem Rahm wurden gewonnen:

Butter	59,0 Kilogrm. oder 16,43 Proc.
Buttermilch	293,0 „ „ 81,62 „
Verlust	7,0 „ „ 1,95 „
<hr/>	
359,0 Kilogrm. oder 100,00 Proc.	

Zu 1 Kilogrm. Butter waren 34,16 Kilogrm. Milch verbraucht worden, oder 100 Kilogrm. Milch hatten 2,93 Kilogrm. Butter ergeben. Die hierbei erhaltene mit 10 Proc. zum Zusammenspülen der Butter verwendeten Wassers verdünnte Buttermilch zeigte die folgende chemische Zusammensetzung:

	verdünnt mit Wasser	ohne Wasserzusatz
Wasser	92,089 Proc.	91,212 Proc.
Fett	0,289	0,321
Käsestoff	2,336	2,595
Eiweiss	0,464	0,515
Asche	0,866	0,962

Die Differenz aus dem Gewichte der nach Ritthausen bestimmten Proteinstoffe und des nach Lehmann festgestellten Käsestoffes ist als Eiweiss in Rechnung gebracht. Der Milchzuckergehalt wurde aus der Differenz berechnet. Eine Bestimmung des spec. Gew. vermittlels des Aräometers war in dem stark gesäuerten Materiale nicht möglich. Vollständige Analyse einer nicht mit Wasser verdünnten Buttermilch:

Wasser	90,521 Proc.
Fett	0,844
Proteinstoffe	3,794
Milchzucker	4,000
Asche	0,749
Verlust	0,092

Milch von 12 verschiedenen Ziegen enthielt nach P. Vieth²⁾ 2,5 bis 7,5 Proc. Fett und 10,9 bis 16,2 Proc. Trockensubstanz.

In vier verschiedenen Ställen morgens, mittags und abends entnommene Durchschnittsproben der Gesamtmilch enthielten nach W. Thörner³⁾:

1) Milchzeit. 1885 S. 5.

2) Milchzeit. 1885 S. 450.

3) Repert. f. analyt. Chemie 1885 S. 100.

Futtermittel für Tag und Kuh	Zahl der Kühe	Zeit der Entnahme	Spec. Gew. der		Rahm Vol.-Proc.	Fett Proc.	Trocken-substanz Proc.	Asche Proc.
			ganzen Milch	ent-rahmten				
I.								
10 bis 12,5 Kilogrm. Bierträger	25	Morgens	1,0306	1,0325	7,0	2,46	10,8	0,57
1 Kilogrm. Futtermehl (mit etwa 14 Proc. Protein und 38 Proc. stickstoffr. Extract		Mittags	1,0304	1,0320	9,0	3,46	12,2	0,58
Grünfutter mit Heu oder Stroh nach Bedarf		Abends	1,0311	1,0332	8,0	2,94	11,5	0,60
II.								
7,5 bis 10 Kilogrm. Bierträger bez. 1,5 Kilogrm. Malzkeime	etwa 50	Morgens	1,0316	1,0334	7,0	2,65	11,32	0,72
1,5 Kilogrm. Roggenschrot		Mittags	1,0311	1,0337	9,0	3,16	12,5	0,70
1,25 " Roggenklein		Abends	1,0330	1,0347	8,5	3,29	13,1	0,63
0,75 " Reismehl								
0,50 " Leinkuchen								
Grünfutter und Heu nach Belieben								
III.								
80 Liter Roggenschlempe	32	Morgens	1,0314	1,0329	6,5	2,62	11,37	0,65
6 Kilogrm. Heu		Mittags	1,0309	1,0339	9,8	3,47	12,09	0,68
		Abends	1,0303	1,0317	8,0	3,23	11,74	0,75
IV.								
Halb Weidegang, halb Stallfütterung. Letztere bestehend aus Rothklee mit italienischem Raygrase und Kraftfutter, 0,25 Kilogrm. Baumwollsaatkuchen und 1,0 Kilogramm Roggenschrot	12	Morgens	1,0294	1,0324	11,0	3,47	11,8	0,74
		Mittags	1,0289	1,0326	11,5	4,004	12,15	0,66
		Abends	1,0302	1,0324	13,5	4,63	12,91	0,65

Zur Rahmbestimmung, sogen. Alkali-Cremometrie, versetzt Quesneville 250 Kubikcentim. Milch mit 4 Kubikcentim. einer Alkalilauge von 32 Kubikcentim. Kalilauge von 1,34 spec. Gew. und 225 Kubikcentim. Ammoniak von 0,93 spec. Gew., so dass die Flüssigkeit 1,0 spec. Gew. hat und lässt aufrahmen. Nach N. Gerber¹⁾ werden nun 200 Kubikcentim. gut durchmischte und auf 15° gebrachte Vollmilch nach und nach unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe oder sauberen Spatel mit 2 Kubikcentim. der Quesneville'schen Alkalilösung versetzt, dann die Alkalimilch so tief in 40° warmes Wasser gestellt, dass die ganze Milchsicht stets von der gleichmässigen Wärme umgeben ist. Gut ist es auch, die Alkalimilch gut bedeckt zu halten. Nach drei- bis sechsständigem Aussetzen in dieser Temperatur waren die Milchproben stets aufgerahmt, was man daran erkennt, dass der Rahm vollständig scharf von der untenstehenden grünen Magermilch getrennt ist. Erschiene letztere darunter noch ein wenig weisslich, so wäre der

1) Milchzeit. 1885 S. 289.

Rahm noch nicht vollständig zusammengezogen und müsste also noch etwas zugewartet werden.

W. Fleischmann¹⁾ stellt für die Beziehungen zwischen spec. Gew. und Gehalt der Milch an Trockensubstanz und Fett folgende Formeln auf:

$$1) t = 1,2 f + 2,665 (100 s - 100) : s \text{ und}$$

$$2) f = 0,833 t - 2,22 (100 s - 100) : s$$

in welchen also t den procentischen Trockensubstanzgehalt, f den procentischen Fettgehalt und s das spec. Gew. der Milch ausdrücken soll. — Derselbe betont besonders, dass man bei Benutzung dieser Formeln nie genaue Zahlen erwarten darf, sondern nur annähernd richtige, und zwar deshalb, weil der Werth des spec. Gew. der fettfreien Trockensubstanz, welcher bei Aufstellung der Formeln in Betracht kommt, nicht absolut, sondern nur annähernd constant ist. Derselbe wurde nämlich zu 1,6 angenommen und diese Annahme wurde dadurch bestätigt, dass die berechneten Werthe von t und f meistens um weniger als 0,1 Proc. von den direkt ermittelten abweichen. Die annähernde Constanz des spec. Gew. der fettfreien Trockensubstanz ist wahrscheinlich einmal dadurch bedingt, dass der Unterschied zwischen den spec. Gew. der einzelnen Bestandtheile der fettfreien Trockensubstanz ein sehr unbedeutender ist (beim Milchzucker beträgt das spec. Gew. ein geringes unter, beim Proteïn und der Asche ein wenig über 1,6) und dass zweitens das gegenseitige Mengenverhältniss von Milchzucker, Proteïn und Asche in normaler Milch zwischen nicht sehr weiten Grenzen schwankt. — Bez. die zugehörigen Tabellen muss auf die Quelle verwiesen werden.

Zur Milchfettbestimmung lässt M. A. Adams²⁾ die Milch von einem Stück Filtrirpapier aufsaugen, trocknet und zieht das Fett mit Aether aus.

St. Cselko³⁾ empfiehlt die von Engström vorgeschlagene Aenderung des Soxhlet'schen Verfahrens, welche darin besteht, dass zu den abgemessenen 200 Kubikcentim. Milch 20 bis 30 Tropfen Eisessig hinzugesetzt werden, worauf man kräftig durchschüttelt; dann setzt man 60 Kubikcentim. Aether hinzu und schüttelt die Probe eine halbe Minute; hierauf werden ungefähr 13 bis 15 Kubikcentim. Kalilösung zugegeben und jetzt die Probe nach den Vorschriften Soxhlet's behandelt. Engström glaubt im Eisessig ein Mittel gefunden zu haben, wodurch die Ausscheidung der Aetherfettlösung gesichert wird. Das Marchand'sche Laktobutyrometer gab dagegen viel zu niedrige Zahlen.

L. Liebermann⁴⁾ vertheidigt sein Verfahren der Milchfettbestimmung gegen C. H. Wolff⁵⁾, welcher dasselbe für ungenau

1) Journ. f. Landwirthschaft 33 S. 251.

2) Analyst 1885 S. 46.

3) Wiener landwirthschaftl. Zeit. 12. Sept. 1885.

4) Pharm. Centralh. 1885 S. 253 u. 461.

5) Pharm. Centralh. 1885 S. 29.

hält. — E. Geissler¹⁾ führt das Verfahren des Letzteren in folgender Weise aus: Man nimmt 50 Kubikcentim. Milch, deren spec. Gew. bei 18° bestimmt ist, versetzt mit 3 Kubikcentim. Kalilauge (1,145), schüttelt, fügt 54 Kubikcentim. wasserhaltigen Aether zu, schüttelt nun etwa $\frac{1}{4}$ Minute kräftig durch und stellt 5 bis 10 Minuten bei Seite. Dann schüttelt man nochmals mit einigen kräftigen Armschlägen. Zeigen sich jetzt in dem Gemisch kleine Luftblasen, die zur Oberfläche aufsteigend grösser werden, und setzt sich an dieser ein leichter Schaum an, so hat man genug geschüttelt. Bildet sich dieser Schaum nicht, so schüttelt man nach kurzem Beiseitestellen wieder mit einigen Armschlägen und fährt so fort, bis die gedachte Erscheinung eintritt. So lange der Schaum sich nicht gebildet hat, ist man auch nicht sicher, dass alles Fett in den Aether übergegangen ist, dies ist aber gewiss der Fall, sobald der Schaum sich zeigt. — Je fettreicher eine Milch, desto rascher, je fettärmer, desto langsamer tritt die Schaumbildung ein; eine geschleuderte Milch, welche kaum einige Zehntelprocente Fett enthält, erfordert recht viele Schüttelungen. — Je öfter man nun hat schütteln müssen, um so schwieriger scheiden sich Milch und Aether. Man sieht bei einiger Uebung dem Gemisch bald an, ob es sich scheiden wird oder nicht. Tritt nach längstens $\frac{1}{4}$ Stunde nicht schon eine deutliche Abscheidung ein, so umschliesst man den Cylinder, in welchem man den Versuch anstellt, kräftig mit beiden Händen, denselben hierdurch erwärmend, oder man setzt denselben ganz kurze Zeit in Wasser von 25 bis 30°, hierbei tritt meist die gewünschte Scheidung ein. Ist dies noch nicht der Fall, so stellt man etwa 12 Stunden bei Seite. Wäre dann, was sehr selten vorkommt, die Scheidung noch nicht bewirkt, so macht man mit Salzsäure sauer, übersättigt sofort wieder mit Kalilauge und schüttelt, die Scheidung erfolgt dann sehr schnell. Solche Milch-Proben wird man aber gut thun, noch einmal zu analysiren.

Die Fettbestimmung in der Milch mit dem Marchand'schen Laktobutyrometer ist nach P. Vieth²⁾ nicht genau genug, um darnach die Bezahlung der Milch nach dem Fettgehalte vornehmen zu können, sie reicht aber für manche Betriebskontrollen aus.

Milch holstein'scher Kühe hat nach H. Hanen³⁾ nicht selten nur 2,5 Proc. Fett (vgl. J. 1881. 835).

Halenke und Möslinger⁴⁾ geben Beiträge zur Milchanalyse. Die Contraktion der Milch nach dem Verlassen des Euters macht Doppelablesungen erforderlich. Ist die Differenz zwischen der ersten und zweiten Ablesung, während welcher Zeit die Milch 12 Stunden in Kellertemperatur gestanden hat, grösser als 1 in der dritten Decimale, so wird nach weiteren 12 Stunden eine dritte Ablesung gemacht und jedesmal die letzte Ablesung als die richtige angenommen. Man ist dadurch auch

1) Pharm. Centralh. 1885.

2) Forschungen a. d. Gebiete d. Viehhaltung 1885 S. 349.

3) Forschungen a. d. Gebiete d. Viehhaltung 1885 S. 387.

4) Bericht über d. 4. Vers. bayer. Vertr. d. Chem. S. 110.

öfter im Stande, Abendmilch vom vorhergehenden von Morgenmilch von demselben Tage zu unterscheiden. Wird die erste Ablesung in den ersten Vormittagsstunden angestellt, und ergibt die zweite eine Verdichtung von 7 und mehr Einheiten in der vierten Decimale (bei 15°), so liegt Morgenmilch vor, da ältere Milch sich nur mehr um 1 bis 3 Einheiten verdichtet.

Um Butter haltbar zu machen, wird nach O. Rudolphi in Leipzig (D. R. P. Nr. 33 828) der zum Verbuttern bestimmte Rahm zunächst unter Umrühren erhitzt, dann rasch abgekühlt.

Ch. E. Schmitt¹⁾ untersuchte zwei Proben Kuhbutter:

	I	II
Schmelzpunkt	36,5°	36,5°
Fett	86,25	86,50
Wasser	9,80	10,54
Casein	2,225	1,42
Asche	0,10	0,85
Feste, in Wasser unlösl. Fettsäuren (Hehner)	88,57	89,15
Flüchtige, in Wasser lösliche Fettsäuren (als Buttersäure ber.)	4,452	4,45
Schmelzpunkt der festen Fettsäuren	39,8°	40°

Zusammensetzung des Butterfettes:	
Butyrin [$C_3H_5(O.C_4H_7O)_3$]	5 Proc.
Olein [$C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)_3$]	60
Margarin (Tristearin und Tripalmitin)	35

	Butter von	
	Ziege	Schaf
Schmelzpunkt	33,5°	37,5°
Fett	75,0	
Wasser	22,4	
Casein	1,75	
Asche	0,18	
Feste, in Wasser unlösl. Fettsäuren (Hehner)	84,4	85,25
Flüchtige, in Wasser lösliche Fettsäuren (als Buttersäure ber.)	4,505	4,77

Zusammensetzung des Butterfettes:		
Butyrin	5,5 Proc.	6,0 Proc.
Olein	64,0	58,0
Margarin (vgl. oben)	30,5	36,0

Bei Butteruntersuchungen gelingt es nach Th. Taylor²⁾ bei 500facher Vergrößerung unter dem Mikroskope Kuhbutter von sogen. Kunstbutter zu unterscheiden.

J. Horsley³⁾ will dieses dadurch erreichen, dass er je ein Haselnuss grosses Stück Butter und der Probe in zwei gleiche Proberöhren bringt und diese in die Hand nimmt; Kunstbutter schmilzt viel rascher als Naturbutter. Eine Lösung der letzteren in Aether gibt durch Zusatz von etwas Weingeist eine weisse Fällung, die Lösung von Kunstbutter bleibt klar.

1) Répert. de Pharmac. 1885 S. 13.
2) Milchzeit. 1885 S. *744.
3) Chemic. News 51 S. 114.

Liebschütz¹⁾ verseift die Probe mit Barythydrat, versetzt das erhaltene unreine Glycerin mit starkem Alkohol, filtrirt, verdunstet bei 100° und wiegt. Reine Butter gibt 3,75 Proc. Glycerin, Kunstbutter 7 Proc.

Nach R. W. Moore²⁾ wird Kokusnussöl in Butter durch das Reichert'sche Verfahren erkannt.

Nach A. Mayer³⁾ bringt man 0,6 Grm. der Probe in ein Proberohr, in welchem sich 12 Kubikcentim. mit 2 Tropfen 2proc. Natronlauge oder 6proc. Ammoniakflüssigkeit alkalisch gemachtes Wasser befinden. Man legt den Daumen auf und schüttelt kräftig um, legt dann das Reagirglas in ein Wasserbad, welches auf einer Temperatur von 37° erhalten wird. Hat der Inhalt des Reagirglases die Temperatur des Wasserbades erreicht, so schüttelt man bei aufgelegtem Daumen noch einige Male kräftig um und giesst dann die darin enthaltene Emulsion in einen gewöhnlichen Glastrichter, welcher von unten mit Kautschukschlauch und Klemmschraube verschlossen ist und spült mehrere Mal mit Wasser von 37° nach. Dann öffnet man die Klemmschraube ein wenig, so dass ein tüchtiger Wasserstrahl aus dem Trichter abläuft, sorgt aber gleichzeitig durch Nachspülen von warmem Wasser von der angegebenen Temperatur dafür, dass der Trichter niemals leer läuft. Sobald das Wasser klar abläuft, schliesst man die Klemmschraube so, dass die letzten Theile Wasser langsam wegsinken. — Ist nun die behandelte Butter echte Butter gewesen, dann wird man nach Beendigung dieser Schlemmoperation und nach Abkühlung der Trichterwände an diesen letzteren nur eine feinvertheilte käsige Masse finden, während auch nur die Beimengung von $\frac{1}{4}$ Kunstbutter sich durch Fetttröpfchen verräth, welche man in diesem Falle schon während des Spülens bemerken konnte. — Künstliche Färbung ist darnach leicht zu erkennen, indem aus ungefärbter Butter niemals auch nur die leichteste Spur Färbung an den Alkohol übergeht, Kunstfarbe aber sich ziemlich gleichmässig auf Alkohol und das unter ihm befindliche geschmolzene Fett vertheilt. Selbst bei Mengung von gefärbter und ungefärbter Butter ist die Erscheinung noch so charakteristisch, dass sie eine Schätzung der Mengungsverhältnisse erlaubt.

J. Herz⁴⁾ beobachtete, dass Limburger Käse in einem Keller schwarze Flecken bekamen, welche sich nach und nach über die ganze Oberfläche ausbreiteten und die Käse dadurch sehr unansehnlich machten. Diese krankhafte Erscheinung verbreitete sich ziemlich rasch; besonders bemerkte man, dass die gesunden Käse, welche auf Bretter gestellt wurden, auf denen vorher schwarze Käse gestanden hatten, ebenfalls bald schwarz wurden. Auf anderen Käsen sah man nach einigen Tagen die Abdrücke der Finger, mit denen man zuerst schwarze, dann diese bis dahin noch gesunden Käse angefasst hatte. Bereits reife Käse wurden

1) Journ. of the Amer. Chem. Soc. 7 S. 134.

2) Journ. of the Amer. Chem. Soc. 7 S. 188; Analyst 1885 S. 224.

3) Milchzeit. 1885 S. 145.

4) Milchzeit. 1885 S. *498.

nicht mehr schwarz, ebenso wenig ganz junge, deren Reife schon in die wärmere Jahreszeit fiel, oder die in einen geheizten Keller gebracht wurden. Die anderen Käse dagegen bekamen zu der Zeit, wo sie sich hätten röthen sollen, einen zarten, sammetartigen, flaumigen Ueberzug; sie trockneten rasch und saugten beim Schmieren sehr viel Feuchtigkeit auf. Der flaumartige Ueberzug wird durch das Schmieren grösstentheils in die Käse hineingerieben, diese werden immer dunkler; anfangs sind sie nur an der Oberfläche schwarz, später werden sie aber bis zu einer Tiefe von 3 Millim. unter der Rinde dunkelblau. Tiefer ins Innere dringt die Veränderung nicht und die befallenen Käse werden auch im Geschmacke nicht verändert. Diese sehr unangenehme Erscheinung wird durch Pilzbildungen, wahrscheinlich durch Sprosspilze veranlasst. Werden Käse, bei denen diese Krankheit auftritt, mit einer 7procentigen wässerigen Milchsäurelösung überstrichen, so verschwindet dieselbe. Vielleicht hat Ammoniakflüssigkeit dieselbe Wirkung. Empfehlenswerth ist gute Lüftung der Keller.

H u e p p e ¹⁾ glaubt, die Ursache dieser Schwarzfärbung sei eine eigenthümliche Hefenart. Derselbe hat auf Käse rothe Flecken von *Micrococcus prodigosus* beobachtet.

H. v. Klenze ²⁾ untersuchte die Verdaulichkeit verschiedener Käsesorten. Die untersuchten Käse hatten folgende Procentzusammensetzung:

Sorte	Wasser	Fett	Asche	Käsestoff
Neuchâtel	51,72	23,99	3,56	20,73
Brie	55,60	21,42	5,60	17,29
Hohenburger Rahmkäse	38,69	29,13	5,30	26,90
Romadour	43,21	10,56	6,10	40,13
Rottenbacher Klosterkäse	45,92	27,17	4,90	22,01
Böbinger Schlosskäse	48,34	16,97	5,10	29,59
Gorgonzola	26,81	35,29	4,10	33,80
Roquefort	38,94	34,14	5,00	21,92
Emmenthaler, echt	35,18	27,99	4,60	32,23
Algäuer Emmenthaler	37,46	25,41	4,80	32,33
Magerer Schweizerkäse, älterer	50,41	3,99	3,70	41,90
Cheddar	35,22	27,91	3,40	33,47
Edamer	41,88	24,05	4,60	29,47
Mainzer Handkäse	53,74	5,55	3,38	37,33
Vorarlberger Sauerkäse, aussen	56,61	4,48	2,49	36,42
Desgleichen, innen	50,58	4,56	2,49	42,37
Schabziger	38,17	12,27	3,83	45,73
Ziger	31,00	3,48	0,90	64,62

Zur Herstellung der künstlichen Verdauungsflüssigkeit wurde die innere Haut eines frischen Schweinemagens und die halbe Pankreasdrüse mit 5 Liter Wasser und 50 Kubikcentim. concentrirter Salzsäure ausgezogen. Nun wurde je 1 Grm. Käse mit 50 Kubikcentim. der filtrirten Flüssigkeit übergossen bei 36 bis 38° hingestellt. Nach je 2 bis 3 Stunden wurden

1) Milchzeit. 1885 S. 659.

2) Milchzeit. 1885 S. 369 u. 641.

jedem Kolben 2 Kubikcentim. 10procentige Salzsäure zugesetzt, um die Säure zu ersetzen, welche durch die Bildung von Acidalbuminaten gebunden wird. Alle Stunden wurde der Inhalt der Kölbchen beobachtet und dabei sanft umgeschüttelt. Nachdem sich die Käse als aufgelöst zeigten, wurde der Inhalt auf ein gewogenes Filter gebracht und dort nachgespült, bis alles Lösliche abfiltrirt war. Die Filter wurden dann getrocknet, entfettet, endlich bei 100° getrocknet und gewogen. Aus diesem fettfreien Rückstande, von welchem die Asche noch abgezogen wurde, konnte man ersehen, wie viel von dem ursprünglich in der Probe gewesenen von Asche freien Casein, welches durch die Analyse des Käses bestimmt war, nicht durch den Magensaft aufgelöst, d. h. verdaut wurde. Die Ergebnisse sind in folgender Uebersicht zusammengestellt.

Sorte	Verdaut nach Stunden	Vom Käsestoff wird verdaut Proc.	Reifezustand
Algäuer Emmenthaler, I. Güte	—	97,53	genussreif
Ziger	—	96,59	"
Gorgonzola, II. Güte	10	94,37	"
Romadour, bitter	9	94,01	"
Vorarlberger Sauerkäse, aussen	10 fast	93,13	"
Mainzer Handkäse	10 fast	93,03	"
Echter Emmenthaler, II. Güte	8	92,31	"
Cheddar, II. Güte	4	91,63	"
Roquefort, nicht alt	4	90,87	"
Hohenburger	10 mittel	90,83	handelsreif
Magerer Schweizer, älter, zähe	10 mittel	90,21	genussreif
Schabziger, I. Qual.	10 mittel	89,28	"
Brie, noch hart und brüchig, II. Güte	10 fast	87,27	unreif
Vorarlberger Sauerkäse, innen	—	87,25	"
Edamer, III. Qual., Nissler	—	87,10	handelsreif
Böblinger Schlosskäse, III. Güte	10 mittel	85,80	"
Neufchâtel, bröcklicher Teig	10	84,56	"
Rottenbacher Klosterkäse, sehr fein	10 fast	79,55	"
Magerer Schweizer, jung	10 wenig	77,08	unreif

Hiernach sind die lockeren Fettkäse rascher verdaut als die mageren, die reifen besser als die frischen. — Die Herstellung von Kunstfettkäse hat sich nicht bewährt. Namentlich hat es sich gezeigt, dass Schweinefett dabei nicht zu verwenden ist, da der Geschmack desselben zu sehr hervortritt. Aber selbst mit Margarin ist nur Mittelwaare zu erzielen. G. Heissbauer in München empfahl statt dessen ein Gemisch von 2 Th. Schweinefett und 1 Th. Sesamöl. Klenze fand aber, dass auch damit nichts Brauchbares erzielt werden kann. Auch Arachisöl schmeckt durch und gibt mit zunehmender Reife einen immer widerwärtigeren Geschmack. Beachtenswerth ist dagegen ein Zusatz von 0,5 bis 1 Proc. Margarin zur Magermilch, welches man nicht schmeckt.

Gegenüber einem fetten Käse zeigt sich allerdings ein merklicher Mangel an Aroma, der ein deutliches Unterscheidungszeichen von echtem Fettkäse bildet. Der Einfluss dieses Fettes auf die Beschaffenheit des Teiges ist ein äusserst vortheilhafter. Die Limburger werden weniger glasig grünlich und bekommen eine weisslichere, viel appetitlichere Farbe; auch die Schweizer erhalten ein besseres Ansehen und haben einen fetteren „Griff“ auch von aussen. Aber der Teig selbst wird auch wesentlich verändert; er verliert die Zähigkeit und wird weicher, zarter, schmilzt sehr gut auf der Zunge und schmeckt auch entschieden besser. Doch hat er ein ganz charakteristisches Merkmal, welches die Unterscheidung vom eigentlichen Fettkäse trotz aller Verbesserungen leicht macht. Der Teig wird nämlich sehr „kurz“, wie man es in der Praxis nennt, d. h. er wird weich, bröckelig, aber durchaus nicht „griesig“. Er wird viel weniger „schnittig“ als ein Fettkäse und tritt dies um so mehr hervor, je mehr Fett zugesetzt wird. Die mit einer Fettmischung versetzten Käse, welche erstere ein flüssiges Fett enthält, sind weniger kurz im Teige; immerhin bleibt aber dieses Merkmal noch charakteristisch genug um leicht kenntlich zu sein, und muss man wegen des Geschmackes von der Verwendung eines flüssigen Oeles überhaupt absehen. Beim gewöhnlichen Fettkäse ist ein kurzer Teig stets mehr oder weniger griesig und damit auf der Zunge schwer schmelzend; dies ist bei dem mit Margarin versetzten Käse nicht der Fall und gibt dies abermals ein Unterscheidungszeichen. Klenze glaubt, dass durch diesen geringen Fettzusatz der Magerkäse zu einem beliebten Nahrungsmittel der ärmeren Bevölkerung werde.

Im Emmenthaler Käse haben B. Röse und E. Schulze¹⁾ Milchsäure, Buttersäure, Cholesterin im Aetherauszuge, im entfetteten Rückstande Leucin, Tyrosin, Ammoniak und Milchsäure nachgewiesen. Im Weingeistauszuge wurde Caseoglutin, im unlöslichen Antheile Paracasein und Nuclein aufgefunden.

Nach Versuchen über das Casein der Kuhmilch von Eugling²⁾ haben die Aschensalze der Milch für die normale Beschaffenheit derselben die grösste Bedeutung, und der Käsestoff in der Milch ist als Caseintricalciumphosphat anzusehen. Beim Kochen der Milch wandert Phosphorsäure aus den Alkaliphosphaten des Serums an den Kalk der Caseinverbindung und hierbei entstehen im Serum Alkalialbuminate. Durch Labfermentwirkung wird die in der Milch enthaltene Caseinverbindung zerlegt, es wird eine lösliche gegen Ammoniumoxalat reactive Calciumphosphatverbindung, welche im Serum verbleibt, gebildet und eine unlösliche mit dem Namen Käse belegte ausgeschieden. — Bei der Coagulation der Milch erlischt die Labfermentwirkung nicht, das Serum behält die Wirkung bei, und kommen nur andere für dieselbe gesetzmässige Umstände zur Geltung. Für die Labwirkung ist in der

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 31 S. 115.

2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 31 S. 400.

Milch kein anderes organisches oder chemisches Ferment nothwendig, das Lab wirkt auch in gekochter Milch, wenn die frühere chemische Beschaffenheit des Serum wieder hergestellt wurde.

Vaughan¹⁾ hat aus giftigem Käse ein Fäulnissgift abgeschieden, welches er Tyrotoxikon nennt. Derartig giftiger Käse unterscheidet sich äusserlich nur durch etwas scharfen Geschmack und saure Reaction.

Ch. Haccius²⁾ in Genf gibt folgende Anleitung zur Herstellung des rasch beliebt gewordenen Kefyrs: Man legt 50 Grm. Kefyripilze in 1 Liter Wasser von 30 bis 35°. Nach etwa 1/2 Stunde ersetzt man das gelblich gewordene, eigenthümlich riechende Wasser durch frisches und lässt 24 Stunden bei 20° stehen. Man legt die Pilze dann in 1 Liter frische Milch von 20° und wechselt dieselbe alle 24 Stunden. Die Milch mit den Pilzen muss wiederholt des Tages geschüttelt werden. Beim jedesmaligen Wechsel der Pilze von einer Milch zur anderen müssen die Pilze sorgfältig in kaltem Wasser gewaschen werden und von etwa anhaftenden Caseintheilchen gereinigt werden. Nach 3 bis 4 Tagen bemerkt man, dass die Pilze Neigung haben, an die Oberfläche der Milch zu steigen, und gewahrt beim Schütteln ein eigenartiges Knistern (Kohlensäure), ein Zeichen, dass die Pilze arbeiten, oder dass Gährung stattfindet. Zur Bereitung des Kefyrs sind die Pilze aber erst nach 10 bis 12 Tagen gut; sie steigen dann viel schneller an die Oberfläche der Milch und das Knistern lässt sich beim Schütteln bereits nach einigen Stunden deutlich hören. Lässt man sie 24 Stunden in der Milch, so gerinnt dieselbe dann bereits in lockeren Gerinseln. Man gibt nun ein Glas dieser frischen Pilze in einen Glaspokal mit breiter Oeffnung, giesst darüber 4 bis 6 Glas Milch, bedeckt die Oeffnung mit Mull, um Staub und sonstige Unreinlichkeiten fern zu halten, stellt den Pokal in einen hellen Raum mit guter Luft bei einer Temperatur von 16 bis 18° und schüttelt den Inhalt stündlich. In 20 bis 24 Stunden ist unter diesen Umständen gewöhnlich die „Sakwaska“, wie es die Kaukasier nennen, oder die Milchhefe gut; sie ist Rahm ähnlich, von angenehm süßsauerlichem Geschmacke. Mittels eines Siebes trennt man die Pilze von der Milch und wäscht erstere gut ab, um sie von Neuem zu gebrauchen. Die Hefemilch kann dann so, wie sie ist, auf starkwandige Flaschen gefüllt werden; besser ist es jedoch, diese Milch nur als Ansäuerungsmittel zu benutzen und sie mit der doppelten Menge abgerahmter Milch in starke Flaschen zu geben, welche jedoch nicht ganz gefüllt werden dürfen. Diese Flaschen korkt man zu, legt sie bei einer Temperatur von 14 bis 15° und schüttelt alle paar Stunden tüchtig durch. Nach 24 Stunden erhält man schwachen, nach 48 Stunden mittleren und später starken Kefyr. Will man die Gährung einstellen, so braucht man die Flaschen nur auf Eis zu legen. Man kann den Kefyr

1) Cowkeeper and Dairyman's Journal; Milchzeit. 1885 S. 616.

2) Milchzeit. 1885 S. 219.

dann 8 bis 10 Tage bei beliebiger Stärke erhalten. Ist der Schaum beim Schütteln der Flasche fest, so ist es Zeit, den Kefyr zu geniessen. Nimmt man als Ansäuerungsmaterial mehr als $\frac{1}{3}$ Hefemilch, so tritt der Zeitpunkt der Reife des Kefyrs schneller ein, ebenso wenn die Temperatur höher ist, als angegeben. Je mehr Hefemilch verwendet wird und je höher die Temperatur, um so schneller, aber nicht um so besser wird der Kefyr. Hat man grosse Mengen Kefyr zu bereiten, so kann man auch $\frac{1}{3}$ einer Flasche guten Kefyrs nehmen und den Rest der Flasche mit abgerahmter Milch nachfüllen. Man erhält so ebenfalls recht guten Kefyr. Will man keinen Kefyr mehr machen, so wäscht man die Pilze sorgfältig und lässt sie an der Sonne gut austrocknen; behält man die Pilze dann an einem trockenen Orte bei Luftabschluss, so kann man dieselben nach einem Jahre noch gut verwenden (vgl. J. 1884. 1059).

Die leichte Verdaulichkeit des Kefyrs erklärt J. Biel¹⁾ dadurch, dass bei der Gährung das Kalkcaseat bereits die Spaltung erleidet, welche sonst erst durch die Magensäure bewirkt wird.

P. Vieth²⁾ untersuchte Stutenmilch und Kumis. Die Milch stammte von 15 Stuten aus den Steppen des südöstlichen Russlands, welche zur Gesundheitsausstellung von 1884 in London geschickt waren. Die Analysen der Milch führten zu folgenden Zahlen (vgl. J. 1884. 1058):

	Minimum	Maximum	Durchschnitt
Spec. Gewicht	1,0344	1,0358	1,0350
Wasser	89,88 Proc.	90,46 Proc.	90,13 Proc.
Fett	0,62	1,18	0,94
Protein	1,50	1,83	1,65
Zucker	6,70	7,21	6,98
Asche, löslich	0,04	0,10	0,07
„ unlöslich	0,20	0,27	0,23

Während der Anwesenheit der Milchstuten auf der Hygiene-Ausstellung wurde täglich ein Theil der ermolkenen Milch zu Kumis verarbeitet und zwar in folgender Weise. In einem Stossbutterfass von etwa 60 Centim. Höhe und 25 Centim. Durchmesser, welches aus einem ausgebohrten Stamme mit eingesetztem Boden bestand, wurden 3 Th. Milch mit 1 Th. gut in Gährung befindlichem Kumis gemischt und häufig mit dem Stösser gelinde gerührt. Bei einer Temperatur des betreffenden Raumes von etwa 20° trat schon innerhalb der ersten 12 Stunden Kohlensäureentwicklung ein. Nach 21 Stunden wurde der „frische Kumis“ auf Champagnerflaschen gefüllt, verkorkt und verdrahtet. In den liegend gehaltenen Flaschen schreitet die Gährung weiter voran, so dass nach Verlauf weniger Tage der Inhalt der Flaschen als „mittlerer Kumis“ anzusprechen ist, der dann in 2 bis 3 Wochen sich in „alten Kumis“ verwandelt. — In Folge des schnellen Zerfallens des Milchzuckers in Alkohol und Kohlensäure einerseits und in Milchsäure anderer-

1) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1885 S. 157.

2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 31 S. 353.

seits verschwindet der süsse Geschmack der Stutenmilch beim Kumis schnell. Dagegen tritt der aromatische und eigenthümlich herbe Geschmack in frischem Kumis noch stärker hervor, als in der Milch; bei voranschreitender Gährung wird er dann aber von dem sauren Geschmack übertönt. — Von in obiger Weise vorbereitetem Kumis wurden drei Reihen von Analysen gemacht in der Weise, dass dreimal je drei Flaschen von derselben Darstellung entnommen und jedesmal eine Flasche an dem der Füllung folgenden Tage (I), eine zweite eine Woche später (II) und die dritte Flasche nach Verlauf weiterer vierzehn Tage, alle drei Wochen alt (III), analysirt wurden. Bei der Analyse wurde die freie Kohlensäure nicht bestimmt, die analytischen Resultate beziehen sich also auf kohlensäurefreie Flüssigkeit. Trockenstanz und Fettbestimmung wurden in gleicher Weise wie bei der Stutenmilch ausgeführt. Alkohol wurde bestimmt, indem von 100 Kubikcentim. der Flüssigkeit die Hälfte abdestillirt und das spec. Gew. des Destillats bestimmt wurde. Eine Trennung der Proteinstoffe wurde in der Weise versucht, dass von 10 Grm. Kumis, verdünnt mit der zwanzigfachen Menge Wasser, der in feinsten Vertheilung vorhandene Niederschlag abfiltrirt und als Casein aufgeführt wurde. Das Filtrat wurde durch Kochen auf etwa ein Viertel seines Volumens eingeeengt, die ausgeschiedenen Flocken abfiltrirt und als Albumin in Rechnung gestellt. In dem Filtrat von Albumin wurden die noch vorhandenen Proteinstoffe (Lactoprotein und Peptone) mit Tannin niedergeschlagen. Das Fett sollte vollständig vom Casein eingeschlossen und mit demselben ausgefällt sein. Da aber das Filtrat vom Caseinniederschlag nicht immer ganz klar war, wurden der Sicherheit wegen alle drei Niederschläge mit Aether behandelt. Im Allgemeinen ging die Trennung nicht so glatt vor sich, als erwartet war, und lässt an Schärfe zu wünschen übrig. — Milchsäure wurde mit Natronlauge titirt unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator. Zur Bestimmung der Asche wurde der Trockenrückstand verkohlt, die Kohle mehrfach wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen und weiss gebrannt; den Rückstand bildete die unlösliche Asche. Die vereinigten wässerigen Auszüge der Kohle wurden dann verdampft, der Rückstand ganz schwach geglüht und als lösliche Asche in Rechnung gestellt. — Milchzucker wurde auch in diesem Falle nicht bestimmt, sondern aus der Differenz berechnet, so dass auf die dafür eingestellte Zahl alle Versuchsfehler fallen. — Von den ausgeführten Versuchen möge folgende Reihe mitgetheilt werden:

	I	II	III
Wasser	91,87	92,38	92,42
Alkohol	3,29	3,26	3,29
Fett	1,17	1,14	1,20
Casein	0,80	0,85	0,79
Albumin	0,15	0,32	0,32
Lactoprotein u. Pepton	1,04	0,59	0,76
Milchsäure	0,96	1,03	1,00
Zucker	0,39	0,09	—
Asche, löslich	0,10	0,12	0,12
„ unlöslich	0,23	0,22	0,23

Fleisch und Conservirung desselben.

Nach G. Bunge¹⁾ enthält Rindfleisch folgende unorganische Bestandtheile:

	Fettfrei	Fettreich
Kali	0,4654 Proc.	0,4160 Proc.
Natron	0,0770	0,0811
Kalk	0,0086	0,0072
Magnesia	0,0412	0,0381
Eisenoxyd	0,0057	—
Phosphorsäure	0,4674	0,4580
Chlor	0,0672	0,0709
Schwefelsäure	—	0,0010
Schwefel	—	0,2211

Mignon und Rouart in Paris²⁾ wollen Fleisch, Fische u. dgl. in einer Carré'schen Eismaschine bis auf -20° abkühlen, dann rasch in Büchsen aus Weissblech bringen und schnell zulöthen. Jede Büchse, 10 Centim. dick mit Holz bekleidet, befindet sich in einem wiederum aussen mit einer 30 Centim. dicken Hülle von Holz und Korkspänen geschützten Behälter, welcher mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz derart gefüllt ist, dass dieselbe die Büchse mit einer 185 Millim. dicken Schicht umgibt. Bei einem Versuche waren von 1000 Kilogrm. Kältemischung nach 46 Tagen 525 Kilogrm. geschmolzen und war die Temperatur bis auf -4° in der Mitte der Kältemischung gestiegen. Das Fleisch zeigte sich vollkommen unverdorben. Ob die Uebelstände, welche ein längeres Verweilen des Fleisches in einer Kältemischung mit sich führt, nämlich weichere Beschaffenheit und ein anderer Geschmack, als wie ihn frisches Fleisch zeigt, bei diesem Verfahren eintreten werden, müssen fernere Versuche zeigen.

In der Société des Ingénieurs civils zu Paris³⁾ wurde eine Abhandlung H. de Leyn's verlesen, welche die Wichtigkeit der Versorgung europäischer Märkte mit frischem Fleisch aus Australien, Neu-Seeland, Nord- und Südamerika betont. Nachdem französische Versuche misslangen, haben englische Gesellschaften mit grossem Erfolge dieser Industrie sich bemächtigt und bringen zur Zeit bedeutende Mengen Hammelfleisch in gefrorenem Zustande nach England. Die Verzinsung des Anlagekapitals dieser Gesellschaften berechnet H. de Leyn zu nahezu 50 Proc.; eine Anstalt, welche jährlich mindestens 450 000 Hammel umsetzt, braucht ein Anlage- und Betriebskapital von 2 Millionen Mark; der Kaufpreis eines Hammel beträgt in Buenos-Ayres etwa 8 M., für Tödtung und Zurichtung des Fleisches sind dort 1,60 M. zu rechnen, Haut und Talg haben einen Werth von zusammen 4,80 M., so dass die Kosten für ungefähr 18,4 Kilogrm. Hammelfleisch bis zur Verschiffung

1) Zeitschrift f. physiol. Chemie 1885 S. 60.

2) Bullet. d'Encouragem. 11 S. 15.

3) Mém. Soc. des Ingén. civ. 1885 S. 274; Bullet. de la Soc. ind. du Nord de la France 1885 S. 157.

etwa 4,80 M. betragen. Da für die Verschiffung und den Verkauf noch ungefähr 6,70 M. hinzu kommen, so betragen die gesamten Selbstkosten für einen Hammel 11,50 M., während der Verkaufspreis in London für 1 Kilogramm Hammelfleisch 0,75 M., somit für den Hammel 13,80 M. ergibt; es bleibt somit ein Gewinn von 2,30 M., also für die angegebene Menge etwa 1 Million Mark.

Für Eisenbahnwagen, in welchen Fleisch verfrachtet wird, gibt C. Palmer in Oakland, Californien (*D. R. P. Nr. 29 706) folgende Einrichtung an: An einem Ende des Wagenraumes stehen zwei abgeschlossene Abtheilungen, deren Trennungswände wie die Wände des ganzen Wagens die Wärme schlecht leiten. In der einen Abtheilung ist eine Luftpresspumpe aufgestellt, welche von einer Wagenradachse aus durch Riementrieb in Bewegung gesetzt wird; eine selbstthätig wirkende Spannvorrichtung hält den Riemen stets straff, gestattet demselben aber sich hinreichend auszudehnen, wenn der Wagen in einer Curve fährt, oder sich unter der Wirkung der Feder auf- und abwärts bewegt. Die Luft zur Speisung der Pumpe wird entweder aus dem Freien oder aus dem Inneren des Fleischraumes entnommen, dann durch die Pumpe verdichtet und durch eine Leitung in Kessel gedrückt, welche am einfachsten unter dem Wagenkasten angeordnet werden und den Zweck haben, die gepresste Luft aufzuspeichern. Damit die in den Kesseln herrschende Spannung ein gewisses Maass nicht übersteige, ist in die genannte Leitung ein Ventil eingeschaltet, welches sich selbstthätig öffnet und Luft ausströmen lässt, sobald der Druck in den Kesseln die gewünschte Höhe erreicht hat; es kann auch statt dessen im Saugrohre der Luftpumpe ein Absperrventil angebracht werden, dessen Stellung von dem Kesseldrucke abhängig gemacht ist, so dass bei Ueberschreitung eines bestimmten Grades die Luftcompressionspumpe im luftleeren Raume arbeitet. Der in den Kesseln stets herrschende Druck der Pressluft soll 40 bis 50 Atmosphären betragen. Durch diese Luft wird nun eine Aethercompressionspumpe, welche in demselben Raume wie die Luftpumpe steht, betrieben, indem die Pressluft durch eine Leitung in einen Treibcylinder geführt wird, in welchem sie auch durch Ausdehnung auf einen Kolben wirkt, dessen Bewegung dann in bekannter Weise auf eine mit Schwungrad versehene Welle übertragen wird; von dieser wird der Kolben eines Aethercompressionscylinders bewegt. Der hier zusammengedrückte Schwefeläther gelangt durch ein Rohr in einen Condensator, der aus Röhren besteht, welche, um Raum zu sparen, in einem abgeschlossenen Theile der genannten Wagenabtheilung angeordnet sind. Diese Röhren erfahren eine Abkühlung theils dadurch, dass ein Theil der aus der Aethercompressionspumpe entweichenden, sich ausdehnenden Treibluft in den Raum geleitet wird, in welchem die Röhren liegen, theils dadurch, dass aus einem auf dem Wagendache angebrachten Behälter Wasser nach einer die Röhren umhüllenden Decke aus Faserstoff geleitet wird, so dass eine Verdunstung des Wassers entsteht. Die abgekühlte Aetherflüssigkeit strömt nach den eigentlichen Kühlröhren, welche in der zweiten erwähn-

ten Abtheilung des Wagenraumes untergebracht sind, nämlich zwischen dem Fleischraume und der ersten Abtheilung und mit dem ersteren durch eine schmale Oeffnung am Boden in Verbindung stehend. In diesen Röhren verflüchtigt sich der durch Einstellung eines Ventiles in geringer Menge eingeleitete Aether und die Luft, welche nun aus dem Fleischraume durch ein von der Schwungradwelle der Luftpumpe aus betriebenes Flügelrad mittels Röhren angesaugt wird, die an der Decke des Fleischraumes befestigt und mit Löchern versehen sind, umspült die Kühlröhren, kühlt sich an denselben ab, sinkt zu Boden und fliesst durch den erwähnten Spalt wieder in den Fleischraum ein. In dieser Weise wird stets eine Abkühlung der Luft des Fleischraumes durch Umlauf erzielt, auch wenn der Wagen längere Zeit still steht, da in diesem Falle die in den Kesseln aufgespeicherte Pressluft noch längere Zeit zum Betriebe der Aetherpumpe ausreichen wird, um so mehr, da der hierzu nothwendige Betriebsdruck bedeutend kleiner ist als der Druck der Luft in den Kesseln; ein in die Zuleitung der Pressluft eingeschaltetes Druckverminderungsventil bewirkt diese Verminderung des Kesseldruckes. Der in den Kühlröhren sich verflüchtigende Aether sammelt sich in den oberen Röhren, von wo derselbe durch das Saugrohr der Aetherpumpe entnommen wird. Die Verstopfung der Kühlröhren durch Bildung von Krystallen des Aethers ist durch den weiten Querschnitt der Röhren verhütet. Die gesammte Anordnung sowie die Construction der Einzeltheile scheint zweckmässig gewählt zu sein, so dass die Einrichtung sich für den angegebenen Zweck empfiehlt. — Eine andere Kühleinrichtung war an einem Strassenwagen angebracht, welcher auf der Gesundheits-Ausstellung zu London 1884 von Will. Whiteley in London vorgeführt war ¹⁾.

Nach A. Wikart in Einsiedeln, Schweiz (D. R. P. Nr. 34 014) wird in einem Behälter, in welchem das Fleisch aufgehängt ist, durch Wasserdampf eine starke Luftverdünnung erzeugt. Dadurch soll die in einer Schale auf dem Boden des Behälters befindliche Salzsäure o. dgl. verdunsten und in das Fleisch eindringen.

G. Ripberger in Dresden (D. R. P. Nr. 33 092) will die namentlich zur Versorgung von Militär und Schiffen bestimmten Nahrungsmittel in Säcke oder Kisten packen, die mit einem aus Baumwolle gebildeten und mit Bitterstoffen und Salz getränkten Filter ausgekleidet sind.

Nach H. Ketelsen und C. Grothe in Lübeck (D. R. P. Nr. 33 227) werden die Nahrungsmittel durch Berieseln mit Wasser unter gleichzeitiger Einwirkung von Kälte mit einer Eiskruste überzogen und in kalten Räumen aufbewahrt.

A. R. Roosen in Hamburg (D. R. P. Nr. 32 476) will die mit Conservierungsmitteln getränkten Nahrungsmittel unter Druck aufbewahren.

1) Dingl. polyt. Journ. 256 S. 421.

E. Sonstadt in Cheshnut (Engl. P. 1884 Nr. 6304) will dem zum Conserviren verwendeten Gemische von Salz und Salpeter 1 bis 5 Proc. Calciumjodat zusetzen.

A. Stutzer¹⁾ berichtet über die Zusammensetzung verschiedener englisch-amerikanischer Fleischpräparate:

	Die organische Substanz enthält								
	Wasser	Organische Substanz	Salze	Stickstoff in Form von leicht verdaulichem Eiweiss	Eiweiss	Stickstoff in Form von Pepton	Stickstoff in Form von Kreatin	Stickstoff in Form von Fleischbasen (Kreatin)	
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	c.	Proc.	
Kemmerichs Fleisch-extract	20,95	60,81	18,24	1,258	7,86	2,808	—	14,42	6,167
Liebig's Fleisch-extract	19,33	57,52	23,25	0,848	5,30	0,284	—	1,77	7,782
Murdock's liquid food	83,61	15,83	0,56	2,066	12,91	0,087	—	0,23	0,187
Valentines meat juice	59,07	29,41	11,52	0,292	1,82	0,76	—	4,75	1,446
Johnstons fluid beef	49,49	45,82	5,19	2,824	17,65	2,84	0,148	17,73	1,894
Bengers peptonised beef jelly	89,68	9,43	1,89	0,386	2,41	0,741	—	4,63	0,422
Savory und Moores fluid beef	27,01	60,89	12,10	0,869	5,43	0,43	—	2,66	7,472
Brand & Comp. essence of beef .	89,19	9,50	1,31	0,86	2,25	—	—	—	0,154
Carricks beef peptonoids	6,76	87,57	5,6	9,06	56,62	—	0,22	—	0,10

Murdock's liquid food (extract of beef, mutton and fruits), fabricirt in Boston, besass keinen angenehmen Geruch; der Inhalt der Flasche schien bereits eine theilweise Zersetzung erlitten zu haben, was bei der Natur desselben kaum überraschen kann. — Valentines meat juice (Richmond, Virginia) ist ebenfalls eine Flüssigkeit; dieselbe enthält die Bestandtheile des Fleischsaftes (Kreatin, Kali, Phosphorsäure u. dgl.), neben geringen Mengen von Eiweiss und Pepton. — Johnstons fluid beef, in Kanada fabricirt, gehört hinsichtlich seines Gehaltes an Pepton und verdaulichem Eiweiss zu den besseren Präparaten, jedoch ist der Wassergehalt ein zu hoher. — Noch mehr Wasser ist in Bengers und Brands Präparaten vorhanden, von denen ersteres in Manchester, letzteres in London fabricirt wird. Das fluid meat von Savory und Moore in London ist vermuthlich mit Salzsäure hergestellt, um das

1) Berl. klin. Wochenschrift 22 S. 235; Chem. Centralbl. 1885 S. 414.

Fleisch zu peptonisiren. Die Säure ist hierauf mit Natriumcarbonat neutralisirt worden. Bei dieser Peptonisirung scheint eine zu tief eingreifende Wirkung stattgefunden zu haben, indem das Pepton sich grösstentheils in einfach zusammengesetzte Substanzen zerlegte, von denen als wahrscheinlich anzunehmen ist, dass sie nicht den völlig gleichen Nährwerth besitzen wie das Pepton. — Wesentlich verschieden von obigen Präparaten sind Carnricks beef peptonoids. Dieses Präparat ist ein sehr feines, trocknes Pulver, hergestellt aus Rindfleisch, Weizenkleber und eingedunsteter Milch. Das verwendete Glutin ist sorgfältig von anderen organischen Stoffen des Weizens getrennt; die Menge des Stärkemehls beträgt daher nur 2,25 Proc., die der Cellulose nur 0,25 Proc.

P. G. Dannecy¹⁾ kocht zur Herstellung von Fleischpulver das Fleisch mit 10 Th. 1proc. Kochsalzlösung, zerschneidet, trocknet und pulvert.

Kemmerich und Kochs ist es zu fast gleicher Zeit gelungen, aus Fleisch ohne Zusatz irgend welcher Chemikalien Peptone herzustellen. Beide Präparate werden im Grossen fabricirt und in den Handel gebracht, und sind nach C. Schmitt²⁾ auch als wesentlich gleichwerthig zu bezeichnen, wie nachfolgende Analysen zeigen:

	Kemmerich		Kochs	
	lufttrocken bei 100° getr.		lufttrocken bei 100° getr.	
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Wasser	32,36	—	33,51	—
Organ. Stoffe . .	60,01	88,73	59,14	88,96
Aetherextract (Fett)	0,18	0,26	0,36	0,54
Mineralstoffe . .	7,44	11,00	6,98	10,50
Stickstoff	9,42	13,92	8,62	12,97
Schwefel	0,2193	0,3240	0,2508	0,3710

In den organischen Stoffen sind enthalten:

	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Unlösliches Eiweiss	1,38 (0,22 N)	2,04 (0,32 N)	1,13 (0,20 N)	1,70 (0,30 N)
Lösliches Eiweiss .	29,87 (4,78 N)	44,16 (7,06 N)	29,25 (4,68 N)	43,99 (7,04 N)
Pepton	25,56 (4,09 N)	37,79 (6,05 N)	22,25 (3,56 N)	33,47 (5,35 N)
Sonstige organische Substanz und Fett	3,38 (0,33 N)	4,99 (0,49 N)	6,87 (0,19 N)	10,33 (0,28 N)

Das Kemmerich'sche Pepton hat aber einen besseren Geschmack. — J. König³⁾ bestätigt diese Angaben im Wesentlichen.

E. Geissler⁴⁾ bespricht die Prüfung des Pepsins; desgl. A. Stutzer⁵⁾.

1) Répert. de pharm. 13 S. 52.

2) Chem. Zeit. 1885 S. 1670.

3) Archiv f. Hygiene 1885 S. 456.

4) Pharm. Centralh. 1885 S. 11.

5) Repert. f. analyt. Chemie 1885 S. 91.

Kaffee, Thee und Cacao.

A. van Gülp in Emmerich (*D. R. P. Nr. 31 281) beschreibt eine kugelförmige Rösttrommel für Kaffee.

Kaffeebohnen können nach T. Gigli¹⁾ auch dann Wasser grün färben, wenn sie nicht künstlich gefärbt sind, sobald sie nur längere Zeit befeuchtet werden, da dann die Kaffeegerbsäure durch gewisse Kaliverbindungen im Kaffee in bekannter Weise beeinflusst werden kann.

Nach Versuchen von Guimaraes²⁾ wirkt der Genuss von Kaffee nicht auf die Kohlenhydrate, wohl aber auf die Stickstoffhaltigen Stoffe, indem die Ausscheidung von Harnstoff, sowie die Neubildung von Fleisch u. dgl. vermehrt wird. Kaffee macht den Organismus fähig, mehr Stickstoffhaltige Nahrungsmittel zu verbrauchen, und muss daher als mittelbarer Vermehrer von Arbeitskraft betrachtet werden, nützlich allen Denen, welche viel verfügbare Arbeitskraft nöthig haben (vgl. J. 1884. 1064).

H. Beckurts und E. Kauder³⁾ untersuchten drei Proben käufliche geröstete Cichorien (I bis III) und eine Probe selbst geröstete IV. Dieselben enthielten bei 107° getrocknet:

	I	II	III	IV
In Wasser löslich	78,3	76,01	47,22	57,4
In Wasser unlöslich	21,7	23,99	50,6	41,9
Asche	4,5	5,06	6,73	4,66
Fett	2,51	3,42	1,29	0,73
Stickstoffhaltige Substanzen	6,4	5,08	5,06	7,12
Traubenzucker	7,8	8,33	10,2	4,35
Traubenzucker nach der Inversion der in Wasser löslichen Substanzen	17,3	14,24	11,9	9,68
Traubenzucker nach der Inversion des ursprünglichen Präparates	31,1	17,25	39,5	12,4
Entspr. Rohrzucker, Dextrin	9,5	5,91	1,7	5,33
Stärke	12,42	2,71	24,84	2,45
Sonstige N-freie Substanzen	48,87	61,11	39,78	49,13
Holzfaser	8,00	8,38	10,4	26,23

Darnach wird es kaum möglich sein auf Grund einer chemischen Analyse eine Verfälschung mit Eicheln u. dgl. nachzuweisen.

T. F. Hanausek⁴⁾ bespricht die Verwendung der Lupinen als Kaffeersatz und gibt bezügliche mikroskopische Abbildungen.

Nach Lobeck u. Comp. in Löbtau (D. R. P. Nr. 30 894) sollen Cacaopräparate dadurch löslich gemacht werden, dass man dieselben mit oder ohne Wasser in einem geschlossenen Gefässe etwa 30 Minuten lang auf 150° erhitzt.

Bei der mikroskopischen Untersuchung der Cacao-

1) L'Orosi 8 S. 114.

2) Journ. de Pharm. et de Chim. 10 S. 356.

3) Pharm. Centralh. 1885 S. 346.

4) Pharm. Centralh. 1885 S. *153.

bohnen fand auch J. Herz ¹⁾, wie früher Legler (J. 1884. 1064) nach dem Entschälen Spiralgefäße, speciell im Würzelchen.

Ueber japanesischen Thee macht J. Takayama ²⁾ Mittheilungen (vgl. S. 457 u. 915).

Sonstige Nahrungs- und Genussmittel und deren Untersuchung.

Nach H. Hager ³⁾ erhält man durch Verzuckern von Maisstärke mit Oxalsäure einen Syrup, welcher in 2 bis 3 Wochen das Aussehen und den Geschmack von echtem Honig annimmt. Voraussichtlich besteht der neuerdings aus Amerika nach Europa eingeführte Honig mehr oder weniger aus solchem Kunstprodukt. — Gibt man in einen etwa 1 Centim. weiten Reagircylinder 1 bis 2 Kubikcentim. der 25proc. filtrirten und klaren Honiglösung und lässt auf diese Schicht etwa 0,5 Kubikcentim. absoluten Weingeist so auffliessen, dass sich derselbe an der Cylinderwandung niedergleitend über der Honiglösung ansammelt, so bleibt der Weingeist klar oder die Berührungsschicht desselben zeigt höchstens einen kaum merklichen trüben Schimmer, welcher in der Ruhe schwindet, so dass die Berührungsschichten beider Flüssigkeiten klar sind. — Enthält der Honig Stä r k e z u c k e r, so wird beim Aufschichten des Weingeistes die Berührungsschicht milchig weisstrübe. Enthält der Honig wenig Stärkezucker, so zeigt jenes Milchigweiss einen etwas bläulichschillernden Ton. Dasselbe zeigt sich, wenn der Honig mit M a i s s t ä r k e s y r u p verfälscht ist, wenigstens ergaben Gemische aus reinem Honig und 20 bis 30 bis 40 Proc. Maisstärkesyrup dieselbe milchigweisse Trübung. Der zur Prüfung verwendete Maisstärkesyrup enthielt nur 12,8 Proc. Dextrin. — Man gibt in einen 1 Centim. weiten Reagircylinder 1,5 bis 2 Kubikcentim. reine concentrirte Schwefelsäure und giesst von der 25proc. Honiglösung oder von dem mit einem 2fachen Vol. Wasser verdünnten gereinigten Honig etwa 0,5 Kubikcentim. so hinzu, dass die Honiglösung an der Innenwand des Cylinders sanft niedergleitend sich über der Schwefelsäure ansammelt, und stellt eine Stunde beiseite. Die Honiglösung färbt sich an der Berührungsschicht anfangs nicht, dann während einer Stunde gelb oder hellbräunlich, enthält sie aber R o h r z u c k e r, so färbt sich die Schicht bräunlich, braun; endlich schwärzlich und bildet nach 1 bis 1½ Stunde eine fast schwarze Schicht.

Nach Versuchen von Hänle ⁴⁾ gibt es thatsächlich N a t u r h o n i g, welcher in Folge eines Dextringehaltes r e c h t s d r e h e n d ist und durch Weingeist getrübt wird. Er hat elsässische Linden-, Kirschbaum-, Akazien- und andere Baumblüthenhonige, ferner Raps- und Senfhonig untersucht und gefunden, dass deren Lösungen sämmtlich links drehen, allerdings mit Schwankungen von 10 bis 40° (1 Th. Honig auf 2 Th.

1) Chem. Zeit. 1885 S. *813.

2) Chemic. News 50 S. 249.

3) Pharm. Centralh. 1885 S. 303 u. 327.

4) Niederrhein. Courier 1884 Nr. 261.

Wasser), und dass diese Lösungen sämmtlich mit Alkohol keine Fällung geben. Dagegen zeigten sogenannte Waldhonige (Coniferenhonige) und Gemische von Wald- und Blüthenhonigen ein durchaus anderes Verhalten. Sie drehten sämmtlich die Polarisationssebene des Lichtes stark und zwar in der angegebenen Concentration bis zu 40^0 nach rechts und gaben mit Alkohol starke Fällungen (vgl. J. 1884. 1043).

M. Barth¹⁾ hat gefunden, dass leider für die Beurtheilung der Reinheit des Honigs sich nicht so einfache Thesen aussprechen lassen, wie sie W. Lenz aufstellt (J. 1884. 1043).

Zunächst wäre eine Frage zu entscheiden, wie man sich zur aushülfsweisen Fütterung der Bienen mit Rohrzucker stellen solle. Es ist eine unleugbare Thatsache, dass es Jahre gibt, in denen die Bienen im Sommer nicht so viel Honig eintragen können, dass der Bienenzüchter, wenn er nur den geringsten Nutzen aus seinen Stöcken ziehen will, seine Bienen den Winter hindurch mit Honig zu füttern vermöchte; er sieht sich genöthigt, Zuckerwasser zu Hülfe zu nehmen. Nun scheinen allerdings die Bienen, welche stets von dem ihnen gebotenen Zucker auch in die Waben eintragen, im Stande zu sein, den Rohrzucker theilweise zu invertiren, und es scheint, dass die Ameisensäure, welche die Thiere in ihrem Stachelgift besitzen, und welche ja auch für die Conservirung des Honigs neben dessen Zuckerconcentration nicht ohne Bedeutung ist, invertirend wirkt. Dass aber diese Inversion eine sehr langsame und nicht immer eine vollständige ist, dafür liefert die Untersuchung des im Folgenden aufgeführten Honigs Nr. 2 einen Beleg. — Mit zuviel Zucker die Bienen zu füttern, verbietet sich mit Rücksicht auf das Gesunderhalten der Thiere von selbst, und um im nöthigen Falle nicht die Fütterung mit Stärkezucker gerechtfertigt erscheinen zu lassen, deren oft betrügerische Nebenabsicht, dem Sachverständigen jeden Anhalt aus den Händen zu nehmen, Lenz hervorhebt, wird man die Zulassung einer theilweisen Rohrzuckerfütterung im Winter zur Aushülfe dem Bienenzüchter zugestehen müssen und aus dem Vorfinden gewisser Mengen Rohrzucker im Honig keinen genügenden Grund zur Beanstandung ableiten können. — Uebrigens kann auch ein Honig, welcher ausschliesslich aus Blüthen von Bienen eingetragen ist, ohne dass dieselben mit Zucker gefüttert wurden, merkliche Mengen Rohrzucker enthalten, wofür Probe 5 einen Beweis liefert. Es ist ja bekannt, dass nicht aller Fruchtzucker und Nectarienzucker in der Natur Invertzucker oder Lävulose ist. Rohrzucker ist in den Nectarien vieler Blüthen, in Gräsern und überhaupt in zahlreichen Pflanzensäften und Früchten vorhanden, wie zahlreiche Untersuchungen längst gelehrt haben²⁾. — Die Ergebnisse der folgenden Honiguntersuchungen dürften ein Beweis sein, dass nicht nur beim Auftreten des Honigthaus, sondern auch beim Sammeln ausschliesslich aus Blüthen die Bienen mannigfache Zuckerarten eintragen, deren gegenseitige Mengen-

1) Pharm. Centralh. 1886 S. 89.

2) Vgl. Gmelin, Handbuch der organ. Chemie IV. S. 675.

verhältnisse schwanken können. — Dass Dextrose in reinem, besonders in älterem Honig zu finden ist, der schon Krystalle abgesetzt hat, darf nicht Wunder nehmen, da ja die Dextrose auch ein natürliches Produkt der Spaltung des Invertzuckers ist. In getrockneten Traubenbeeren (Cibeben) kann man leicht aus der amorphen klebrigen Masse weisse, körnige Krystalle herausarbeiten, deren wässrige Lösung eine deutliche Rechtspolarisation zeigt. Rechtszucker unterliegt aber der Gährung viel leichter, als Linkszucker, darum zeigen alle natürlichen Weine, welche noch unvergohrenen Zucker enthalten, Linkspolarisation. Aus Honig 4 lassen sich in ähnlicher Weise, wie aus den Cibeben, durch einfaches Abpressen zwei Zuckerarten abscheiden, ein amorpher, linksdrehender (unveränderter Invertzucker und Lävulose) und ein krystallinischer, rechtsdrehender (Dextrose). Schon Dubrunfaut und Soubeiran¹⁾ sprechen sich bezüglich der Zusammensetzung des Bienenhonigs dahin aus, dass derselbe aus überschüssigem Linksfruchtzucker, Rechtstraubenzucker und Rohrzucker bestehe; letzterer verschwinde allmählich bei längerem Aufbewahren des Honigs; der Rohrzucker des frischen Honigs werde beim Aufbewahren invertirt und könne dann 20 bis 30 Proc. Rechtstraubenzucker in Krystallen absetzen, während Linksfruchtzucker flüssig bleibt. — Aber in fast jedem Honig, auch in solchem mit ursprünglich sehr starkem Linksdrehungsvermögen, finden sich neben den genannten Zuckerarten noch geringe Mengen dextrinartiger Stoffe, welche, wie die Dextrine des sogenannten reinen krystallisirten Stärkezuckers, in 90procentigem Weingeist nicht unlöslich sind. Ihr optisches Verhalten kann im ursprünglichen Honig, insbesondere wenn derselbe viel Lävulose enthält, kaum oder nicht zur Geltung kommen; lässt man aber den grössten Theil des Zuckers vergähren, dann geben sich die Dextrine in dem Vergährungsprodukt deutlich zu erkennen, indem dieses Rechtsdrehung und zwar eine stärkere Rechtsdrehung zeigt, als dem etwa noch vorhandenen Zucker, auf Dextrose berechnet, entsprechen würde. So gibt die 20proc. Lösung des Honigs 4, der ursprünglich in 10proc. Lösung 5° V. entzke links dreht, ein Vergährungsprodukt, welches bei 0,6 Proc. Zucker 8° V. Rechtsdrehung zeigt. Der nur von Blüthen eingetragene Honig 5 mit 8° ursprünglicher Linksdrehung in 10proc. Lösung liefert ein Vergährungsprodukt seiner 20proc. Lösung, welches bei 0,7 Proc. Zucker 3° rechts dreht. Nur ein, und zwar gerade ein ursprünglich rechtsdrehender Honig, 7, liefert eine linksdrehende Vergährungsflüssigkeit, welche aber auch noch reich an unvergohrenem Zucker (Lävulose) ist. — Im Folgenden (S. 911) sind die Resultate der von Barth ausgeführten Untersuchungen zweifellos reiner Naturhonige zusammengestellt, und zum Vergleich eine Untersuchung von sogenanntem Schweizerhonig, der viel Stärkesyrup enthält, angefügt (Tab. I). Bei den aus d. J. 1882 stammenden Honigen war es leider noch unterlassen worden, die Vergährung anzustellen und die Vergährungsprodukte zu

1) Compt. rend. Bd. 28 S. 775.

untersuchen; bei den i. J. 1883 und später entnommenen Proben ist letzteres geschehen, und die Ergebnisse der Untersuchung der vergohrenen Flüssigkeiten sind auf S. 912 zusammengestellt.

Untersuchungen der ursprünglichen Honigproben.

Nr.	Aeusseres Aussehen	Wasser	Trocken- substanz	Mineral- bestandtheile	In 10proc. Lösung. Polarisation 200 Millim.		Zucker		Organischer Nichtzucker
					ur- sprügl.	nach Invers.	ur- sprügl.	nach Invers.	
		Proc.	Proc.	Proc.			Proc.	Proc.	Proc.
1	dunkel-weingelb, ohne Krystalle; klar . . .	13,60	86,40	0,28	-4,6°	—	69,6	69,5	16,52
2	hellgelb, ohne Krystalle; klar	16,58	83,47	—	+1,5°	-4,4°	60	75	—
3	blassgelblich, ohne Krystalle; klar	22,54	77,46	—	-2,8°	—	59	—	—
4	dunkel-weingelb, körnige Krystalle absetzend	15,60	84,40	0,24	-5°	-7,5°	72	77	7,16
5	sehr blassgelblich, fast weiss, ohne Krystalle; klar	12,50	87,50	0,16	-8°	—	65	71,4	15,94
6	dunkelbraun, trüb	12,80	87,20	0,76	+2,5°	—	70	—	—
7	dunkelbraun, trüb, Krystalle absetzend	11,06	88,94	0,90	+11°	+4°	60	74,6	18,44
8	hell-weingelb, klar	13,20	86,80	0,24	+45°	+30°	35	61	25,56

Probe 1 ist ein auf privatem Wege zur Untersuchung eingegangener Honig von der Bergstrasse, aus d. J. 1882.

Proben 2 und 3 sind durch die Station von einem geachteten Karlsruher Bienenzüchter in Waben erhoben, und zwar stammt 2 von einem Stock, der theilweise mit Kandiszucker gefüttert worden war, 3 ist ein von den Bienen nur im Freien gesammelter Honig, beide aus d. J. 1882.

Proben 4 und 5 sind i. J. 1883 den Bienenstöcken der grossh. badischen Obstbauschule in Karlsruhe entnommen, und zwar 4 im April, 5 im August; in 4 befindet sich nach den Aussagen des Vorstandes der Obstbauschule Honig, der theilweise noch im Spätsommer 1882, theilweise im Frühjahr 1883 eingetragen ist; 5 ist nur i. J. 1883 gesammelt. Auch diese Honigproben sind in Waben der Station eingeliefert worden.

Die bisher aufgeführten Honige mit Ausnahme von 1 sind ohne jeden Druck oder Wärme nur durch ihre natürliche Schwere aus den Waben ausfliessen gelassen worden. sie sind den sogen. Jungfernhonigen entsprechend.

6 und 7 sind Honige v. J. 1884 und zwar beide im August entnommen. Nr. 6 aus der grossh. Obstbauschule, Nr. 7 von den Stöcken eines angesehenen Privatmannes. Beide Proben können als Typen solchen Honigs betrachtet werden, welcher zum grossen Theil aus eingetragenen sogen. Honigthau, vornehmlich von Obst- und anderen Laubbäumen, sowie auch von kleineren krautartigen Pflanzen (Klee neigt unter bestimmten Witterungsverhältnissen leicht zur Erzeugung des Honigthaus) stammend. Dieser Honigthau tritt an der Oberfläche der Blätter, besonders in den heissen Sommermonaten in Form von Tröpfchen oder von einem gleichmässigen Ueberzuge auf, entweder als krankhaftes Ausscheidungsprodukt

der Pflanzen unter bestimmten Verhältnissen, oder als Secret der die Pflanzen bewohnenden Blattläuse. Er enthält im Wesentlichen Mannit, Traubenzucker, Rohrzucker und Dextrin in wechselnden Mengen.

Die Differenz zwischen den Befunden an Zucker vor und nach dem Kochen mit Salzsäure kann nicht als ein zuverlässig dem Rohrzuckergehalt des Honigs entsprechender Werth angesehen werden, weil sich, wie aus den in folgender Tabelle verzeichneten Vergährungsversuchen hervorgeht, in fast jedem Honig gewisse Mengen von Dextrinen vorfinden, die beim Kochen mit Säure leichter oder schwerer, demnach ganz oder theilweise, in Zucker übergehen, wobei sich zugleich ihr Rechtsdrehungsvermögen erheblich verringert. Für die Dextrine von manchem Honig scheint schon eine längere Einwirkung der natürlichen Säure des Honigs oder des natürlichen Ferments zu genügen, um während des Lagerns oder doch während der Gährung eine allmähliche Umwandlung derselben in Zucker herbeizuführen, wie das Vergährungsergebniss von 7 beweist; dieser Honig enthält, seiner hohen Rechtspolarisation nach sicher erhebliche Mengen dextrinartiger Stoffe, während sein Vergährungsprodukt links polarisirt, also nur noch so viel Lävulose und nur noch so wenig Dextrin besitzt, dass das Linksdrehungsvermögen der ersteren das Rechtsdrehungsvermögen des letzteren überwiegt. In anderen Honigen aber widerstehen die Dextrine in höherem Grade der Verzuckerung durch natürliche Säure und Fermente. Die körnigen Krystalle, welche der Honig Nr. 4 abgesetzt hat, und welche sich durch Abpressen von der übrigen dickflüssigen Masse befreien lassen, geben sich, wie bereits erwähnt, als reine Dextrose zu erkennen. — Die beobachteten Polarisationen sind als die arithmetischen Summen der Wirkungen von verschiedenen, im Honig vorhandenen, in gleichem oder entgegengesetztem Sinne die Drehung des polarisirten Lichtes beeinflussenden Substanzen zu betrachten. Da die Mengen dieser Einzelbestandtheile unter einander sehr wechselnd sein können, so steht das Drehungsvermögen in keinem direkt abhängigen Verhältniss zum Zuckergehalt. Die gefundenen Werthe sind rein empirisch und darum auch so aufgeführt, wie sie unmittelbar am Apparate abgelesen worden sind.

Untersuchung der Vergährungsprodukte 20proc. Honiglösungen.

Nr.	Weingeist- Gewichts- Procente	Trocken- substanz	Mineral- bestandtheile	Freie Säure	Flüchtige Säure	Fixe Säure	Polarisation	Zucker
		Proc.	Proc.	Proc.				Proc.
4	5,6	2,340	0,034	0,20	—	—	+ 8,0°	0,60
5	7,33	2,184	—	0,31	—	—	+ 3,2°	0,70
6	6,70	3,764	0,176	0,62	0,25	0,31	+ 8,0°	0,81
7	4,30	8,744	0,148	0,36	0,10	0,23	— 3,5°	5,56
8	4,00	8,088	0,068	0,34	0,10	0,21	+ 68,0°	2,10

Die Vergährung der Honiglösungen wurde mit Hilfe von etwas reiner frischer Weinhefe eingeleitet und ging auch im Anfang recht flott vor sich; später entwickelte sich in allen Proben Essigstich, welcher die Gährung erschwerte; besonders in 7 ist viel unvergohrener Zucker zurückgeblieben, so dass dieser Honig die rechtsdrehenden dextrinartigen unvergärbaren Stoffe nicht mehr deutlich erkennen lässt; doch deutet die geringe Linkspolarisation im Verhältniss zum Zuckergehalt darauf hin, dass in der Flüssigkeit noch rechtsdrehende Substanzen vorhanden sind, deren optische Eigenschaften durch überwiegende Mengen linksdrehender Stoffe verdeckt sind. — In jedem Falle unterscheiden sich die Dextrine der normalen Honige von den Dextrinen der meisten Stärkezuckersyrupе dadurch, dass die Vergährungsprodukte der ersteren mit Alkohol keine oder nur eine äusserst geringfügige, lockerflockige Alkoholfällung geben, während die der letzteren starke, amorphe, klebrige sich sehr schwer absetzende Niederschläge mit Alkohol liefern. Auch die Intensität der Rechtsdrehung des Vergährungsproduktes lässt noch einen Anhalt für die Beurtheilung zu, welcher allerdings nur da zuverlässig ist, wo es sich um grobe Fälschungen mit Stärkezuckersyrup, wie in Nr. 8, handelt. Auch die Probe 4 mit ursprünglich starker Linkspolarisation gibt, in 20proc. Lösung vergohren, ein Produkt, welches noch 8° rechts polarisirt. Ist dabei der noch unvergohrene Zucker Lävulose, so würde die Rechts-polarisation nach dessen Vergährung noch erhöht. Wir können also nach den hier sowohl bei rechtsdrehenden als auch bei stark linksdrehenden Honigen gemachten Erfahrungen einen Honig erst dann als mit Stärkezuckersyrup versetzt ansehen, wenn das Produkt der vollständigen Vergährung seiner 20proc. Lösung in 200 Millim. langem Rohr stärker als etwa 12° der Ventzke'schen Scala nach rechts dreht.

In der Honigkuchenbäckerei kann nach A. Herzfeld ¹⁾ der Honig durch Invertzucker ersetzt werden.

Versuche von P. Wagner ²⁾ bestätigen, dass Kartoffeln beim Kochen mehr Nährsalze verlieren und wässeriger werden als beim Dämpfen. Ungeschälte Kartoffeln haben auf 100 Th. eingebüsst:

	Durch Dämpfen	Durch Kochen in Wasser
Rohasche	1,17	3,64
Kali	0,69	3,32
Phosphorsäure	0,03	1,12

Geschälte Kartoffeln verloren:

Rohasche	7,28	28,86
Kali	6,93	38,33
Phosphorsäure	4,57	22,87

Noch nicht völlig ausgereifte, frische Kartoffeln enthielten nach J. Hungerbühler ³⁾ als wichtigste Bestandtheile:

1) Deutsche Zuckerindustrie 1885 S. 1120.

2) Sächs. landwirthschaftl. Zeit. 1885 S. 369.

3) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 32 S. 386.

Zeit der Probenahme	Eiweiss	Stärke	Zucker	Vom Gesamtstickstoff vorhanden	
				als Eiweiss-N	als Nicht-Eiweiss-N
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
28. Juni	0,94	9,65	1,09	70,9	29,1
30. "	1,22	12,44	0,91	64,4	35,6
7. Juli	1,02	12,83	0,90	58,7	41,3

Der Gehalt an Eiweiss wurde in bekannter Weise durch Multipli- cation des Eiweiss-Stickstoffes mit 6,25 berechnet.

Nach H. Müller¹⁾ enthalten süsse Kartoffeln wesentlich Rohrzucker, ferner Glykose aber kein Dextrin.

J. Heyer²⁾ empfiehlt das Trocknen von Kartoffeln. Die geschälten Kartoffeln werden abgewaschen, in Scheiben zerschnitten und dann sofort in eine concentrirte Kochsalzlösung geworfen, in welcher sie 15 bis 20 Minuten verbleiben. Durch dieses Salzwasserbad wird ihnen etwas Wasser entzogen und ihre Haltbarkeit nach dem Trocknen erhöht. Das Bad verhindert ausserdem das schnelle Verfärben der Kartoffelschnitte, gegen welches beim Trocknen des Obstes das Schwefeln angewendet wird. Das Salzwasser übt bei den Kartoffeln keine nachtheilige Wirkung aus, weil kein Auslaugen von Zucker oder anderen Substanzen zu fürchten ist. Nachdem sie aus der Salzlösung herausgenommen sind, lässt man sie etwas abtropfen und kann sie dann in den Dörrraum bringen. Zu diesem Zwecke werden sie wie Obst auf Hürden gelegt und dann bei einer Temperatur von 80 bis 90° getrocknet. Die Kartoffeln werden nicht so früh aus dem Dörrraume genommen, wie die Aepfel, sondern etwas härter getrocknet, weil die Kartoffeln viel Stärkemehl enthalten, welches der Zersetzung mehr ausgesetzt ist als der Zucker. Zur Auf- bewahrung oder Verschickung werden die getrockneten Schnitte in Kisten und Fässer fest verpackt. Die getrockneten Kartoffeln können wie frische verwendet werden, nachdem man sie 12 bis 15 Stunden lang in Wasser eingeweicht hat und die Kartoffeln wieder Wasser aufgenommen haben.

Von C. Gebhardt in den Handel gebrachtes Hafermalzmehl hatte nach E. Geissler³⁾ folgende Zusammensetzung:

Feuchtigkeit	13,10
Proteinsubstanzen	8,50
Fett	3,18
Kohlehydrate	72,76
von diesen sofort löslich	17,48
nach 2stünd. Digestion lösl.	70,80
Cellulose	1,23
Mineralbestandtheile	1,23
Phosphorsäure	0,05

1) Landwirthschaftl. Jahrb. 14 S. 909.
2) Landwirthschaftl. Post 1885.
3) Pharm. Centralh. 1885 S. 524.

Unter den löslichen Kohlehydraten, welche sofort, durch einfaches Schütteln mit Wasser, löslich waren, befand sich kein Zucker.

E. O. v. Lippmann¹⁾ hat im Spargel Vanillin und Coniferin aufgefunden. Diese Stoffe scheinen also im Pflanzenreiche allgemeiner verbreitet zu sein, als man meist annimmt.

Nach R. Habermann in Berlin (D. R. P. Nr. 29 944) werden die Lupinen bei 70° gedarrt, dann mit Wasser von 65 bis 85° ausgelaugt, um sie zu entbittern.

Nach J. Hundhausen in Hamm (D. R. R. Nr. 32 324) wird der durch Wasserspülung aus dem Korn oder Mehlteig des Weizens ausgewaschene Kleber einige Zeit lang bei 100° und darüber erhalten, nach erfolgter Coagulation in kleine Stücke geschnitten, vollständig getrocknet und fein pulverisirt, um ihn als Nahrungsmittel zu verwenden.

Nach Versuchen über den Einfluss der Genussmittel auf die Magenverdauung, welche M. Ogata²⁾ mit Hunden ausführte, stören Wasser, Kohlensäure haltiges Wasser, Thee und Kaffee in mässiger Menge die Verdauung nicht. Bier, Wein und Schnaps verlangsamten im Anfange (bis sie resorbirt sind) die Verdauung beträchtlich und zwar wirken beim Biere neben dem Alkohol die Extractivstoffe, was damit stimmt, dass Bier die Verdauung stärker verlangsamt als eine Menge Wein von gleichem Alkoholgehalte. Zucker (sowohl Rohr- als Traubenzucker) verzögern die Verdauung bedeutend; Kochsalz beschleunigt sie wesentlich. Ob es für den Organismus einen gewissen Nutzen hat, dass die Nahrungsstoffe langsamer ihrer Verwendung zugeführt werden, oder ob diese Verzögerung der Verdauung vielmehr als eine Schädigung des Organismus aufzufassen sei, welche zu pathologischen Zuständen führen könne, lässt sich an der Hand der vorliegenden Thatsachen nicht entscheiden. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass der Hund nicht, wie der Mensch, an diese Genussmittel gewöhnt ist.

Die Bestimmung von Aloe in Gemischen bespricht H. Hager³⁾.

Nach den Untersuchungen von A. Hilger⁴⁾ bestand sogen. Pfefferbruch aus etwa 50 Proc. Pfefferschalen, 30 Proc. Palmkernmehl, 15 Proc. Pfefferpulver, 1 Proc. Paprika und 4 Proc. Ziegelmehl. — Zinnfolie, welche zum Verschlusse der Mineralwasserflaschen von Vichy verwendet war, bestand aus 5 Proc. Zinn und 95 Proc. Blei, bildete dem entsprechend am Korke Bleiweiss. — Der Aschengehalt von Ceylonzimmt betrug 3,4 bis 4,8 Proc. — Zur Bestimmung des Theïns im Thee werden 10 bis 20 Grm. Thee 3mal mit siedendem Wasser ausgezogen. Die filtrirten Auszüge werden mit basischem Bleiacetat unter Vermeidung von grossem Ueberschusse versetzt, die erhaltenen Niederschläge abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 3335.

2) Archiv f. Hygiene 1885 S. 204.

3) Pharm. Centralh. 1885 S. 130.

4) Archiv der Pharm. 223 S. 825.

hierauf mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die vom erhaltenen Schwefelbleie abfiltrirte Flüssigkeit wird unter Zusatz von ausgewaschenem Sande und etwas Magnesia oder Kalk (auch grobkörnigem Marmor und Kalk oder Magnesia) zur Trockne gebracht, worauf dieser Rückstand vollkommen mit siedendem Chloroform ausgezogen wird. Der so erhaltene Chloroformauszug liefert, wenn vorsichtig gearbeitet wird, einen nur wenig gefärbten Rückstand, welcher nach 3stündigem Trocknen bei 100° gewogen, auch durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder siedendem Wasser vollkommen farblos erhalten werden kann.

Zur Nachweisung von Mutterkorn im Mehle ist das Verfahren von Palm (J. 1883. 661) durch die schwere Filtrirbarkeit der Niederschläge zeitraubend; zudem lassen sich damit nur noch 0,05 Proc. Mutterkorn nachweisen. Bei spektralanalytischen Verfahren liegt die Grenze der Empfindlichkeit schon bei 0,5 Proc. Am empfehlenswerthesten ist das Verfahren von E. Hoffmann¹⁾, welches passend in folgender Weise ausgeführt wird: 10 Grm. Mehl werden mit 20 Grm. Aether, welchem 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1:5) zugesetzt sind, mehrere Stunden in einem verschlossenen Kölbchen oder Reagenzglase bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Die Flüssigkeit wird filtrirt, durch Auswaschen mit Aether wieder auf 20 Grm. gebracht und hierauf mit 10 bis 15 Tropfen einer in der Kälte gesättigten wässerigen Lösung von doppeltkohlensaurem Natrium versetzt. Nach wiederholtem Umschütteln tritt der Mutterkornfarbstoff mit schwach violetter, bis tief rothvioletter Farbe in die wässrige Lösung ein und wird deutlich sichtbar. Bei diesen Versuchen wurde die weitere Erfahrung gemacht, dass die Erschöpfung des Mehles mit dem Schwefelsäure haltigen Aether noch rascher und vollständiger gelingt, wenn man die Mehlprobe zuerst mit einigen Tropfen Kalilauge befeuchtet (20proc.), 10 Minuten aufquellen lässt und hierauf die Behandlung vornimmt, wobei man selbstverständlich zum Zwecke der Beseitigung des Alkalis die Säuremenge etwas vermehrt. Der mikroskopische Nachweis gelingt, wenn die Probe nach Steenbusch (J. 1881. 565) verzuckert wird. Man kann in dem hierbei gebliebenen Rückstande bei 0,1 und 0,01 Proc. Mutterkorn mit aller Schärfe das charakteristische, feinmaschige, unregelmässige Hyphengewebe des Mutterkornes nachweisen. Vorzügliche Dienste leistet hier die Cellulose-Reaction mit Jod und concentrirter Schwefelsäure. Die Pilzcellulose, demnach auch die Cellulose des Mutterkornes, wird bei diesen Reagentien nicht blau, sondern gelbbraun gefärbt.

Die Verfälschung von gemahlenem Pfeffer mit Olivenkernen ist nach G. Planchon²⁾ mikroskopisch leicht nachweisbar (vgl. J. 1884. 1068).

Die Gebr. Landauer in Mainz wurden wegen Verfälschung

1) Pharm. Zeit. 1879 S. 576.

2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1885 S. *641.

von Pfeffer mit Palmkernmehl zu Gefängniss und Geldstrafe, verurtheilt ¹⁾).

Nach Röttger ²⁾ ist die Zusammensetzung verschiedener Pfefferproben recht schwankend.

Ein falscher Nelkenzimmt wird von J. Möller ³⁾ beschrieben.

Nach der Untersuchung von Sacc ⁴⁾ hat Baumwollsaamen folgende Zusammensetzung:

Casein	6,0 Proc.
Dextrin	0,2
Zucker	2,0
Fibrin	23,7
Holzfaser	32,1
Stärke	9,6
Grünlich gelbes Oel	9,6
Gelbes Wachs	0,8
Wasser	8,0
Asche	8,0

Dieselben geben beim Mahlen 56,5 Proc. gelbes Mehl, welches in der Bäckerei als Milchersatz verwendet werden kann. Dasselbe, oder billiger die Pressrückstände von der Oelgewinnung, empfiehlt Sacc ferner zur Reinigung der Zuckersäfte.

Aus ungeschälten ägyptischen Baumwollsaamen hergestellte Presskuchen und Mehl lieferten nach H. Weiske ⁵⁾ bei Schafen folgende Verdaulichkeit:

	Zusammensetzung der Trockensubstanz von		Verdaulichkeit von	
	Kuchen	Mehl	Kuchen	Mehl
Stickstoffhaltige Stoffe	29,75	34,56	75,78	73,73
Rohfett	10,23	7,79	87,75	90,69
Rohfaser	18,78	17,71	14,65	10,08
Stickstofffreie Extractstoffe	32,55	33,57	54,50	52,72
Asche	8,69	6,37	20,93	14,29

Versuche von O. Kellner ⁶⁾ über das Einsäuern von Runkelrübenblättern, Klee u. dgl. in Mieten ergaben in wasserdichten Gefässen einen Verlust von 22 Proc. Proteïn. Frei in der Miete eingelagerte Blätter erlitten folgende Verluste durch Gährung und Abfließen von Saft.

1) Deutsche Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundheitspfl. 1885 S. 529.
2) Bericht über d. 4. Vers. bayer. Vertr. d. Chemie 1885 S. 97.
3) Pharm. Centralh. 1885 S. *251.
4) Journ. de Pharm. et de Chim. 11 S. 398.
5) Journ. f. Landwirthschaft 33 S. 235.
6) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 32 S. 57.

	Eingelagert	Im fertigen Sauerfutter	Verlust	Verlust in Proc. der eingelag. Bestandtheile
Rohprotein	28,54	10,40	18,14	63,56
Fett	3,19	3,13	0,06	1,88
Rohfaser	19,06	15,66	3,40	17,84
Stickstoff freie Extractstoffe	33,28	20,81	12,47	37,47
Asche	15,93	4,23	11,70	74,07
Trockensubstanz	100,00	54,23	45,77	45,77
Gesammt-Stickstoff	4,566	1,664	2,902	63,56
Nicht-Eiweiss-Stickstoff	1,711	0,716	0,955	55,81

Diese Gährung der Pflanzen, welche in ihren Hauptzügen als eine Milchsäuregährung zu betrachten ist, wird wesentlich begünstigt durch die Selbsterwärmung. Trägt man dafür Sorge, dass die in Folge der beginnenden Gährung auftretende Wärme abgeleitet wird, so verlaufen die chemischen Veränderungen weniger stark; die Zerstörung von Trockensubstanz und die Zersetzung von Eiweiss nehmen einen geringeren Umfang an. Es empfiehlt sich deshalb, gemauerten Mieten eine möglichst grosse Wandfläche zu geben, d. i. dieselben schmal und tief zu machen. Bei der Gährung wasserreicher Pflanzen unter Luftabschluss findet kein merkbarer Stickstoffverlust statt. Die bisher hierbei beobachtete, oft sehr beträchtliche Verminderung des gebundenen Stickstoffes beruht auf einem Beobachtungsfehler.

Braunheu. J. Jäger in Niederdorf hatte bei günstiger Witterung vom 19. Juni bis 16. Juli 1884 850 Kubikmeter Heu eingebracht. Zur Vorsicht waren zwei 50 Centim. weite Lüftungsschächte gelassen, welche am Boden mit einem Luftzuführungskanale verbunden waren. Ende August machte sich ein brenzlicher Geruch bemerkbar, welcher eine Selbstentzündung befürchten liess. Nach längerem Suchen fand man die Glut am Luftzuführungskanale bis in die Mitte des Heustockes hinein. Das Holz dieses Kanales war überall angebrannt und fing bei vermehrtem Luftzutritte stets Feuer. Die beim Ausschachten des Heues verwendeten Arbeiter konnten es wegen Hitze und starkem Geruche nur wenige Minuten lang aushalten. In der Mitte des Heustockes befanden sich nun am Boden Heukohle, dann schwärzlich gebräuntes, gebräuntes und zu oberst grünes Heu. — Nach Analysen von E. Mach¹⁾ hatten diese Heuproben folgende Zusammensetzung (s. Tabelle I S. 919).

Auf gleichen Aschengehalt bezogen, ergaben daher 100 Th. trockenes Heu in Folge der Selbstentzündung (s. Tabelle II S. 919).

Diese Analysen zeigen, welche starke Verluste an Nährstoffen das Futter bei der Braunheu-Erzeugung erleiden kann.

Als Fischfutter für Forellen und Karpfen empfiehlt C. O. Harz²⁾ ein Gemenge aus 65 Th. Fleischmehl, 3 Th. Leindotter oder Leinsamen, gemahlen, 2 Th. Rapssamenmehl, 10 Th. Mais oder Bohnen, geschrotet, 10 Th. Erbsen, geschrotet, und 10 Th. Getreide (am besten Weizen), ge-

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 1885 S. 263.

2) Zeitschrift des österr. Apothekervereins 1885 S. 185.

Tabelle I.

	Wasser	Trockensubstanz	Asche	Stickstoff	Proteinstoffe	Rohfett	Rohfaser nach Abzug der Asche und der Stickstoff haltigen Substanz	Stickstoff freie Extractivstoffe ohne Fett und Asche
Unzersetztes grünes Heu	7,88	92,13	5,25	1,77	11,10	3,79	25,58	46,80
Schwach gebräuntes Heu	7,75	92,25	6,50	1,66	10,36	3,71	23,20	49,48
Stark gebräuntes Heu .	6,23	93,77	7,44	1,79	11,17	3,80	23,47	47,89
Heukohle	6,97	93,03	7,93	1,83	11,45	4,14	33,73	35,78

Tabelle II.

	Trockensubstanz	Stickstoff haltige Substanz	Fett	Rohfaser berechnet frei von Asche und Stickstoff haltiger Substanz	Stickstoff freie Extractivstoffe
Unzersetztes Heu	100,00	12,05	2,67	27,77	50,82
Schwach braunes Heu	80,82	9,07	3,25	19,44	43,35
Braunes Heu	71,75	8,54	2,92	17,97	36,93
Heukohle	66,86	8,22	2,97	24,21	25,73

schrotet. Dieses Gemenge wird mit 10 Th. Kochsalz und Wasser zu einem steifen, zähen Breie geknetet und durch eine (Wurst-) Spritze mit stark Bleistift weiter Oeffnung auf Bretter o. dgl., welche mit Mehl bestreut sind, zum Trocknen ausgelegt. — Möglicher Weise veranlasst ein Zusatz von gestossenen Maikäfern eine grössere Fressbegierde seitens der Fische, was zu versuchen wäre. Man könnte dann etwa 50 Th. Fleischmehl mit 15 Th. Maikäfer verwenden.

Zur Gewinnung des Futtermittels aus den bei der Herstellung von Zellstoff erhaltenen alkalischen Laugen werden diese nach C. H. Voigt in Pegau (D. R. P. Nr. 33 235) mit Schwefelsäure neutralisirt, wobei sich unter Bildung von Natriumsulfat die organischen Stoffe als höchst fein zertheilter Niederschlag ausscheiden, welche, durch Pressen von der Sulfatlösung getrennt, hierauf noch mit Wasser ausgewaschen wird, um dann nochmals gepresst und in Kuchenform gebracht zu werden.

E. Schulze und E. Bosshard¹⁾ haben einen neuen, stickstoffhaltigen Futterbestandtheil, Vernin, $C_{16}H_{20}N_8O_8$, genannt, in folgender Weise dargestellt. Getrocknete und zerriebene junge Blätter von Futterwicke und Rothklee wurden mit heissem Wasser aus-

1) Zeitschrift f. physiol. Chemie 1885 S. 80.

gezogen, die Lösung erst mit Bleiessig, dann mit salpetersaurem Quecksilberoxyd ausgefällt. Der Quecksilberniederschlag wurde in Wasser aufgeführt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelquecksilber mit Ammoniak neutralisirt und ziemlich weit eingedunstet. Neben Asparaginkrystallen schied sich ein amorpher Niederschlag von Vernin aus, welcher sich leicht vom Asparagin trennen liess und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl (vgl. S. 853) liegen zahlreiche Mittheilungen vor.

Von allen Substanzen, welche reich an organischen Stoffen sind, also die Futtermittel, besonders die an Fett sehr reichen Oelkuchen, verwendet man nach A. Morgen¹⁾ nur 1 Grm. zur Bestimmung, weil sonst bei Anwendung einer grösseren Menge Substanz das Oxydiren zu viel Zeit und Permanganat in Anspruch nimmt; dagegen nimmt man bei Düngemitteln, welche verhältnissmässig arm an organischer Substanz sind, 1,5 Grm., um dadurch eine bessere Durchschnittsprobe zu erhalten. Eine Ausnahme hiervon machen die an Stickstoff sehr reichen und auch an organischen Stoffen reichen Düngemittel, wie Blutmehl und Hornmehl, von denen auch nur 1 Grm. verwendet wird. Die Probe wird mit 20 Kubikcentim. eines Gemisches, bestehend aus 4 Vol. concentrirter reiner Schwefelsäure und 1 Vol. rauchender Schwefelsäure, welches Gemisch sich als das zweckmässigste erwiesen hat, übergossen, alsdann etwa 2 Grm. Phosphorsäureanhydrid hinzugefügt und hierauf erhitzt, zunächst bei kleiner Flamme, um das Schäumen, welches besonders bei Futtermitteln und zwar vornehmlich bei den an Fett sehr reichen eintritt, zu vermindern. Sobald das Schäumen nachlässt, steigert man die Temperatur bis zum lebhaften Sieden, d. h. bis die Flüssigkeit wirklich in wallende Bewegung geräth. Es hat sich gezeigt, dass eine derartige Steigerung der Temperatur, wenigstens bei gewissen Stoffen, die sich schwer oxydiren, wie z. B. bei den sehr fetten Oelkuchen, ganz nothwendig ist, indem man zu niedrige Werthe erhält, wenn man die Mischung nur bis nahe an den Siedepunkt erhitzt, wie Kjeldahl dies angibt. Für Düngemittel reicht meist $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen aus, Futtermittel erfordern meist 2, Blut sogar 4 bis 5 Stunden, bis die Flüssigkeit nur noch wenig gefärbt ist, worauf man das Kaliumpermanganat zugibt. Ist die Oxydation beendet, so füllt man die Lösung in Halbliterkolben, übersättigt mit Natronlauge, destillirt das Ammoniak in vorgelegte Schwefelsäure und titirt den Ueberschuss derselben mit Barytlösung zurück. Um das lästige Stossen zu vermeiden, wird bei der Destillation etwas Zink zugesetzt. — Zum Erhitzen der Substanz mit Schwefelsäure dient eine eiserne Pfanne mit 7 Vertiefungen, wie man sie zur Bereitung von Spiegeleiern benutzt. In der mittelsten Vertiefung ist ein kleiner eiserner Ständer eingeschraubt, der ein Blech mit 6 halbmondförmigen Ausschnitten trägt zum Einlegen der Hälse der 6 Kält-

1) Chem. Zeit. 1884 S. 432.

chen, welche in die 6 anderen mit Sand gefüllten Vertiefungen der Pfanne hineingesetzt werden, so dass die Kölbchen schräg liegen, um bei Beginn des Erhitzens einen Verlust durch Verspritzen zu vermeiden. Zum Erhitzen der 6 Kölbchen dient ein rund gebogenes Gasrohr, in welches 6 Bunsen'sche Brenner eingeschraubt sind. Zur Destillation verwendet man ein einfaches, aus starkem Eisenblech gefertigtes Gestell, das 6 mit Drahtnetz bedeckte Löcher hat, auf welche die Kochflaschen gesetzt werden. Man kann erheblich an Gas sparen, wenn man sowohl die Vertiefungen der eisernen Pfanne, als statt dieser Drahtnetze verwendete Schalen mit einer leichtflüssigen Legirung, z. B. 2 Th. Zinn, 2 Th. Blei und 1 Th. Wismuth, füllt. Das Erhitzen wird durch 6 Brenner besorgt, welche von einem Gashahne so gespeist werden, dass jeder durch einen besonderen Hahn stellbar ist. Den Kühler bildet ein viereckiges Gefäss aus Weissblech, das auf einem eisernen Gestelle in schräger Lage ruht und durch welches Wasser hindurchströmt. Durch diesen Kasten gehen 6 Glasröhren hindurch, die mittels durchbohrter Kautschukstopfen darin befestigt sind und welche von dem Kühlwasser umspült werden.

Nach G. Czeczetka¹⁾ entsteht beim Eintragen von trockenem Permanganat leicht ein heftiges Spritzen, so dass es vortheilhaft ist, statt dessen eine gesättigte Lösung desselben durch ein Trichterrohr einzuführen. Um beim Zusammengiessen der Natronlauge mit der oxydirten Lösung im Destillirkolben jeden Ammoniakverlust zu meiden, giesst man die überschüssige Lauge nicht bei offenem Destillirkolben zu, sondern erst dann, wenn der Destillirkolben dicht verschlossen und mit dem Kühler verbunden worden ist, zu welchem Zwecke im Pfropfen des Destillirkolbens ausser dem Ammoniakableitungsrohre auch ein Welter'scher Sicherheitstrichter eingefügt ist, dessen Rohrende in die Flüssigkeit im Kolben taucht. Die vorgeschlagene $\frac{1}{10}$ -Normalsäure wird mit $\frac{1}{10}$ -Normalalkali und Phenolphthaleïn zurücktitirt.

E. Bosshard²⁾ bestätigt die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens für Asparagin, Leucin, Glutamin u. dgl., hebt aber hervor, dass die verwendete Natronlauge keinen Salpeter enthalten darf, da dieser Ammoniak bildet. Bei Verwendung von viel Zink kann es ferner vorkommen, dass durch die lebhafte Wasserstoffentwicklung Natronlauge staubförmig übergerissen wird. Bei geringer Gasentwicklung, wie sie zur Vermeidung des Stossens genügt, kommt dies nicht vor.

Pfeiffer³⁾ bestätigt diese Angabe, so dass es vortheilhaft erscheint, wenig Zink zu verwenden und ausserdem zwischen Kochflasche und Kühler ein Glasperlenrohr einzuschalten.

U. Kreusler⁴⁾ erhitzt die Kölbchen auf Drahtnetzen, welche der Wölbung des Glases entsprechend gebogen sind. Die Kölbchen

1) Monatsh. f. Chemie 1885 S. 63.

2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 199.

3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 390.

4) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 31 S. *248 u. 270.

werden schräg gelegt und mit spindelförmigen Glasstopfen lose verschlossen.

Nach C. Brunnemann und F. Seyfert¹⁾ ist es für die Zersetzungskölbchen wesentlich, dass sie einen runden Boden haben. Nach mehrmaligem Erhitzen zeigen die Kölbchen am Boden unzählige winzige Risse, die erst im Lichte durch Irisiren sich bemerklich machen; sie schaden dem gewölbten Boden nicht im geringsten, bei flachen Böden aber dehnen sie sich alsbald entlang der Kante aus, welche durch den Uebergang des Bauches in den Boden des Kölbchens gebildet wird, und machen den Boden rund heraus springen. Während ein Kölbchen mit flachem Boden das Erhitzen kaum 5 mal aushielt, konnten mit 12 Kölbchen, deren Böden rund sind, weit über 200 Bestimmungen ausgeführt werden. — Bei Benutzung des runden Eisentellers ist es vortheilhaft, die Sandunterlage in den Vertiefungen einfach durch kleine, in dieselbe eingedrückte Drahtnetze zu ersetzen; denn die Flüssigkeit in den Kölbchen muss allerdings gut kochen, soll die Entfärbung bald herbeigeführt werden. Im Anfange des Erhitzens braucht man die Flamme nur mässig klein zu machen, sofern man auf die im Kölbchen mit Phosphorsäureanhydrid zusammengeschüttelte Substanz bloss 5 Kubikcentim. der concentrirten Schwefelsäure gibt und die anderen 15 Kubikcentim. erst zufügt, wenn die lebhafte Gasentwicklung nach wenigen Minuten vorüber ist. Ein Ueberschäumen wird so unmöglich, selbst wenn man 2 Grm. Hochmoorboden, also fast reine organische und voluminöse Substanz zersetzt. Das Destilliren aus den Kochflaschen bringt für diese die Gefahr mit sich, dass sie durch Stossen der Flüssigkeit auf der Unterlage zertrümmert werden, oder dass, wenn die Flamme den Boden umspült, dieser rund herausgesprengt wird. Bei Anwendung von Sternbrennern (Flammenverbreitern), deren Flamme aber auch nicht das Glas, bezieh. Drahtnetz treffen darf, wird das Platzen eines Kolbens zur grossen Seltenheit. Bei Stickstoffbestimmungen in Bodenproben, welche gleichzeitig Thonerde und Gyps enthalten, ist der Zusatz von Phosphorsäure auch deshalb vortheilhaft, weil dadurch das Stossen erheblich gemindert wird.

C. Arnold²⁾ bringt etwa 1 Grm. getrocknete Biertreber, Hundekuchen, thierischen Dünger u. dgl. in eine 100 bis 150 Kubikcentim. fassende Kochflasche mit mindestens 10 Centim. langem Halse, übergiesst mit 15 Kubikcentim. rauchender Schwefelsäure und erwärmt den schräg gestellten Kolben auf einem Drahtnetze gelinde, so lange Aufschäumen stattfindet. Dann wird die Temperatur so weit gesteigert, dass die Schwefelsäure zu sieden beginnt, und 2 Stunden lang die Erhitzung fortgesetzt. Während dieser Zeit bedarf der Kolben gar keiner Aufsicht. Ein Spritzen findet kaum statt, Verlust ist aber bei schräg stehendem Kolben auch in diesem Falle nicht zu befürchten. In

1) Chem. Zeit. 1885 S. 1820.

2) Archiv der Pharm. 223 S. *177.

der ersten Stunde ist der Kolben oft bis nahe an den Hals mit kohligen Theilchen bedeckt, aber mit zunehmender Lösung werden dieselben von der in dem Kohlenhalse wieder verdichteten Schwefelsäure zurückgespült. Das Abspülen unterstützt man dadurch, dass man den Kolben von Zeit zu Zeit etwas um seine Achse dreht. Nach beendeter Erhitzung hat man ganz reine Kolbenwände und eine gelbliche oder braungelbe dicke Lösung. Nun streut man 0,1 bis 0,2 Grm. übermangansaures Kalium ein und lässt erkalten. Man setzt hierauf unter Umschwenken etwa 15 Kubikcentim. Wasser zu, giesst die Lösung dann in einen langhalsigen 0,6 bis 0,8 Liter fassenden Glaskolben, spült mit Wasser nach und wirft 2 bis 3 Zinkstückchen von Schrotkorngrösse hinein. Nun setzt man 80 bis 90 Kubikcentim. einer 30procentigen Natronlauge hinzu, schliesst den Kolben rasch und destillirt etwa $\frac{3}{4}$ Stunden lang. Um das Ueberspritzen von Lauge zu verhüten, befindet sich an dem in den Kolben einmündenden, schräg abgeschnittenen Rohrende eine Hülse von zusammengerolltem und unten eingebogenem Drahtnetz, welche durch einen in das Rohr eingeklemmten Draht 1 bis 2 Centim. vom Rohre entfernt festgehalten wird. Das Erhitzen soll, um Ueberspritzen zu vermeiden, so stattfinden, dass die Flüssigkeit nur gelinde siedet und bloss tropfenweise destillirt. Die Vorlage besteht aus einem Erlenmeyer'schen Kolben, in den das Kühlrohr zur Hälfte hineinragt und in welchem sich, je nach der zu erwartenden Ammoniakmenge, 10 bis 20 Kubikcentim. Normalsäure, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, befinden. Nachdem die Destillation $\frac{3}{4}$ Stunden gedauert, nimmt man die Vorlage ab, prüft, ob die noch aus der Röhre abfliessenden Tropfen neutral sind, und filtrirt hierauf unter Zusatz von Rosolsäure das farblose Destillat mit $\frac{1}{5}$ - oder $\frac{1}{10}$ -Normalalkali zurück.

Allseitig wird hervorgehoben, dass die verwendete Schwefelsäure kein Ammoniak enthalten darf, sowie, dass die Kühlrohre nicht angegriffen werden und somit dem Destillate eine alkalische Reaction ertheilen. Es empfiehlt sich daher, zeitweilig einen Controlversuch mit reinem Zucker o. dgl. auszuführen.

Nach R. Warrington¹⁾ gibt dieses Verfahren bei Gegenwart von Salpetersäure durch Zersetzung von Ammoniumnitrat ungenaue Zahlen. Er empfiehlt daher, die Probe mit concentrirter Salzsäure und etwas Eisensulfat zur Trockne zu verdampfen, um die Salpetersäure zu entfernen und den Rückstand in gewöhnlicher Weise in Schwefelsäure zu lösen.

J. H. Stebbins²⁾ findet dagegen, dass selbst durch ziemlich erhebliche Mengen von Nitrat noch keine nennenswerthen Fehler bedingt werden, dass das Verfahren aber für Stickstoffverbindungen der aromatischen Gruppe nicht brauchbar ist.

1) Chemic. News 52 S. 162.

2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1885 S. 108.

Als H. Wilfarth ¹⁾ bei der Untersuchung von Futtermitteln zur Trennung der Amide von den Proteinstoffen nach dem Stutzer'schen Verfahren die Fällung des Eiweiss durch Kupferoxyd vornahm und nun den Stickstoff derselben nach dem Kjeldahl'schen Verfahren bestimmte, beobachtete er eine auffallende Beschleunigung der Zersetzung beim Kochen mit Schwefelsäure. Bei näherer Untersuchung ergab sich die überraschende Thatsache, dass die Gegenwart verschiedener Metallsalze, besonders Quecksilber-, Kupfer- und Eisensalze, die Oxydation erheblich steigert, indem durch die reducirende Wirkung der organischen Substanz dem Metalloxyde Sauerstoff entzogen wird, während andererseits die Schwefelsäure das entstandene Oxydul oxydirt, mithin das Metall gleichsam den Sauerstoff der Schwefelsäure auf die organische Substanz überträgt. Sehr viele Stoffe, z. B. Heu, Rüben, getrocknetes Blut, auch reiner Zucker u. dgl., sind so widerstandsfähig gegen Schwefelsäure, dass eine Erhitzung von 4 bis 6 Stunden nöthig war; ausserdem trat bei manchen Substanzen ein so heftiges Stossen ein, dass die Bestimmung kaum gefahrlos zu Ende geführt werden konnte. Durch Zusatz von Kupfer gelingt es nun, die Zersetzung in etwa 80, durch Quecksilber sogar schon in 30 bis 50 Minuten zu bewirken; ausserdem tritt ein ganz ruhiges gefahrloses Sieden ein. Bei Zusatz von Quecksilber kann man leicht so lange erhitzen, bis völlige Farblosigkeit eingetreten ist, und dann das Oxydiren mit übermangansaurem Kali ganz unterlassen. Die Verwendung des Kupfers erschwert jedoch die Erkennung des Endpunktes der Zersetzung, und zudem ist die Zersetzungsdauer eine viel kürzere, wenn man etwa 0,7 Grm. Quecksilber zusetzt. Da aber die Quecksilbersalze Mercurammoniumverbindungen liefern, welche sich durch Kochen mit Kalilauge nur langsam zersetzen, so muss man das Quecksilber vor der Destillation durch Zusatz von Schwefelkalium ausfällen. — Zur Herstellung der erforderlichen Flüssigkeit löst man 40 Grm. käufliches Schwefelkalium in 1 Liter Wasser und fügt noch etwas Kalihydrat hinzu, weil es dadurch den Geruch nach Schwefelwasserstoff verliert und beim Aufbewahren keinen Schwefel abscheidet; eine geringe Zersetzung im Laufe der Zeit durch die Einwirkung der Luft wird hierdurch zwar nicht verhindert. Um den Titer der Lösung festzustellen, löst man die anzuwendende Menge Quecksilber in Schwefelsäure, übersättigt mit Kalilauge und gibt so viel Jodkalium oder unterschwefligsaures Natron zu, dass sich das entstandene Quecksilberoxyd wieder löst. Dann erhitzt man zum Kochen und lässt aus einer Bürette so lange Schwefelkaliumlösung hinzu, bis keine Fällung mehr entsteht und ein Tropfen auf Bleipapier eine braune Färbung hervorruft. Es braucht dies nur eine annähernde Feststellung zu sein; denn bei der Ausführung der Stickstoffbestimmung wird man gut thun, einen reichlichen Ueberschuss, etwa die $1\frac{1}{2}$ -fache Menge Schwefelkaliumlösung, zu verwenden. Zum Abdestilliren

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1885 S. 463; Chem. Centralbl. 1885 S. 17 u. 113.

des Ammoniaks ist Kalilauge besser als Natronlauge, weil sie sehr wenig stösst, wenn die Lösung so concentrirt ist, dass noch ungelöstes schwefelsaures Kali sich darin befindet, d. h. wenn das Volumen der Flüssigkeit weniger als 300 Kubikcentim. (bei Anwendung von 20 Kubikcentim. Schwefelsäure) beträgt. Bei stärkerer Verdünnung und bei Benutzung von Natronlauge tritt unter Umständen sehr heftiges Stossen ein. In allen Fällen kann man durch Zusatz von Zink ruhiges Sieden erzielen. Wenn, wie es gewöhnlich der Fall ist, die Laugen Salpetersäure enthalten, so reducirt das Zink diese zu Ammoniak und man kann beträchtliche Fehler machen. Hat man aber einen genügenden Ueberschuss von Schwefelkalium, so findet eine Ammoniakbildung statt. — Wichtig ist, dass die verwendete Schwefelsäure keine Salpetersäure enthält. Hat man reine rauchende Schwefelsäure zur Verfügung, so verwendet man passend ein Gemenge von 3 Raumth. concentrirter und 2 Raumth. rauchender Schwefelsäure. Bei Verwendung gewöhnlicher reiner Schwefelsäure muss man vorsichtiger und länger erhitzen. Ein Zusatz von Phosphorsäureanhydrid bietet keine Vorthelle. 20 Kubikcentim. Säure genügen für 1 bis 2 Grm. der Probe. Kochkolben aus Kaliglas halten besser als solche aus Natronglas. — Beim Abdestilliren des Ammoniaks nach Zusatz von Kalilauge wird die Kochflasche mit einem Kautschukpfropfen verschlossen, durch dessen Durchbohrung ein ziemlich weites Glasrohr geht, welches bis in den mit Wasser gefüllten offenen Kasten aus Zinkblech reicht. Erst im Wasser bringt man die Kautschukverbindung mit der Kühlröhre an, wodurch der Schlauch, welcher bei der M o r g e n'schen Einrichtung (S. 921) durch die heissen Dämpfe sehr leidet, sich lange gut erhält. Die Kühlröhre führt in einen E r l e n m e y e r'schen Kochbecher mit der titrirten Schwefelsäure und taucht natürlich nicht ein, sondern mündet über der Oberfläche des Destillates. Man kann scharf destilliren, ohne dass die geringste Spur Lauge übergerissen wird. Die Destillation ist so lange fortzusetzen, bis das Destillat auf neutrales Lackmuspapier nicht mehr reagirt; es tritt das an Stickstoff armen Substanzen gewöhnlich ein, wenn etwa 100 Kubikcentim. Destillat gewonnen sind; bei viel Ammoniak muss man meist 150 Kubikcentim. abdestilliren, wozu 30 bis 45 Minuten nöthig sind. — Die zu untersuchende Probe muss lufttrocken sein und braucht nur so weit zerkleinert zu werden, als es nöthig ist, um eine richtige Durchschnittsprobe zu bekommen. Flüssigkeiten, welche leicht verdampfen, kann man im Kolben selbst eindunsten. Bei anderen, wie z. B. R ü b e n s a f t, M e l a s s e u. dgl., verdampft man gewöhnlich mit Sand in einer Porzellanschale bis zur völligen Trockne, bringt dann soviel wie möglich in den Zersetzungskolben, löst unter Erwärmen die noch in der Schale haftende Substanz in Schwefelsäure auf und spült mit dem Reste der 20 Kubikcentim. nach. Der Sand ist bei Anwendung von 0,7 Grm. Quecksilber in keiner Weise hinderlich (ohne Zusatz tritt Stossen ein); natürlich wird man nicht mehr Sand nehmen, als dringend nothwendig ist, aber selbst 20 Grm. werden gut vertragen. Enthält die Probe mehr als 2 Proc. Salpetersäure, so erhält

man oft zu niedrige Zahlen. — Bei der Ausführung der Analyse wird die Probe in den Zersetzungskolben gebracht, 0,7 Grm. Quecksilber und 20 Kubikcentim. Säuregemisch zugegeben, erst schwach (damit die Entwicklung der Schwefligsäure nicht gar zu heftig wird), dann stärker erhitzt und nun in nicht gar zu lebhaftem aber deutlichem Sieden unterhalten, bis die Flüssigkeit völlig farblos geworden ist. Nun lässt man abkühlen, verdünnt mit Wasser, bringt nach dem Erkalten in den Destillationskolben, gibt Kalilauge (etwa 50proc.) bis zum Ueberschusse und nun schnell, damit nicht Ammoniakverluste entstehen, etwas Zink und die schon vorher abgemessene Schwefelkaliumlösung hinzu. Die Gesamtmenge der Flüssigkeit soll dann 250 bis 300 Kubikcentim. betragen. Das Ammoniak wird hierauf in bekannter Weise abdestillirt und titirt.

Nach O. Reitmair und A. Stutzer¹⁾ findet das Aufschliessen der Substanz in Kochkolben aus gut gekühltem Kaliglas statt und zwar verwenden sie für trockene Proben Kolben von etwa 200 Kubikcentim. Inhalt, für Flüssigkeiten (Milch, Blut, Wein, Fäkalien, Bier u. dgl.) Kolben von 250 bis 300 Kubikcentim. Inhalt. Ist die abgewogene Probe in die Kolben hineingebracht, so fügen sie nach Vorschlag von Wilfarth annähernd 0,7 Grm. Quecksilberoxyd hinzu, welches nicht abgewogen, sondern nach dem Augenmaass aus dem Vorrathsgefäss entnommen wird, ausserdem bei sehr fettreichen Futtermitteln ein Körnchen reines Paraffin, wodurch Ueberschäumen sicher verhindert werden kann, und giessen zum Inhalt des Kolbens 20 Kubikcentim. reine concentrirte Schwefelsäure. Die Anwendung eines Gemisches von Schwefelsäure mit Phosphorsäure ist überflüssig. Durch rauchende Schwefelsäure wird die Untersuchungssubstanz etwas schneller aufgeschlossen, indess ist rauchende Schwefelsäure niemals stickstofffrei. Die Kölbchen werden nach Kreusler mit einem Glasstopfen lose verschlossen, welcher einerseits in eine unten zugeschmolzene Spitze ausgezogen ist. Durch diese Glasstopfen, welche man aus einem weiten Glasrohr selbst herstellen kann, wird ein zu schnelles Verdampfen der Schwefelsäure, die an dem Glasstopfen grösstentheils sich verflüssigt und zurückfliesst, verhindert und anderseits ermöglicht, dass bei einer etwa vorkommenden heftigen Gasentwicklung durch selbstthätige Lüftung des Stopfens Gase unbehindert austreten können, ohne dass ein Verlust an Untersuchungsmaterial zu befürchten ist. Der Kolben wird nun über einer Gasflamme auf einem Drahtnetz erhitzt, indem man den Kolben, ähnlich wie Kreusler, geneigt auf das Drahtnetz legt, damit nicht die untere oft ungleichmässig starke Fläche des Kochkolbens, sondern die gleichmässig starke Seitenfläche desselben erhitzt wird. Dieselben Kochkolben kann man zu 100 Bestimmungen benutzen, vorausgesetzt, dass nicht aussergewöhnliche Unglücksfälle eintreten, während beim Aufrechtstehen des Kolbens während des Erhitzens sehr leicht ein Zer-

1) Repert. f. analyt. Chemie 1885 S. *234.

springen zu befürchten ist. Um dem Kolben eine feste Stellung zu geben ist es selbstverständlich nöthig, dem Hals des Kolbens mittels einer Klammer o. dgl. einen festen Ruhepunkt zu bieten. Man bedient sich passend eines 60 Centim. langen und 50 Centim. breiten eisernen Gestelles, welches eine Anzahl eiserner Quer- und Längsleisten hat und in der Weise abgetheilt wurde, dass auf den Zwischenräumen 15 Drahtnetze in gleichmässigen Ab-

Fig. 270.

ständen sich befinden (Fig. 270). An den betreffenden Querstangen sind aus dickem Messingdraht gefertigte Halter befestigt, auf denen in der Biegung der Hals des Kochkolbens ruht. Dieses eiserne Gestell ist mit Füßen versehen, und sind unter dem Gestell 15 ein-

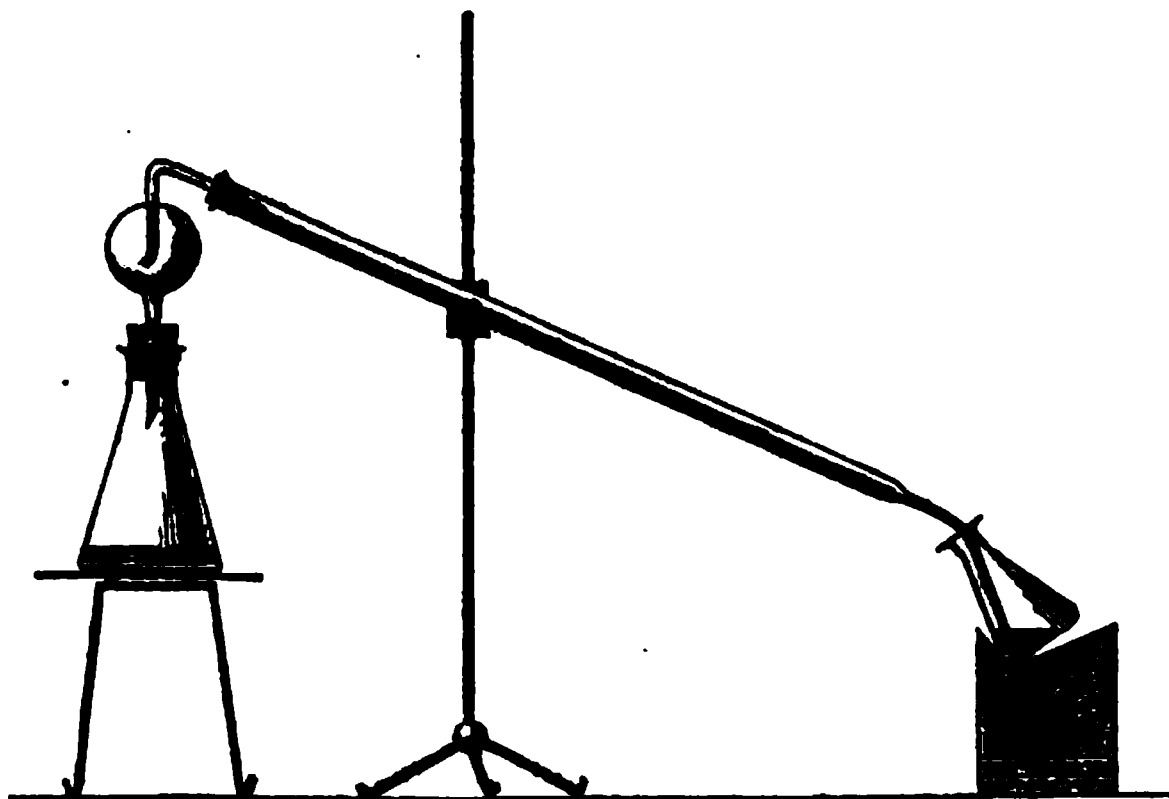
fache Bunsen-Brenner angebracht, von denen jeder für sich abgesperrt werden kann. — Das Aufschliessen findet in einem gut ziehenden Abzuge statt. Die Tischfläche des Abzuges, auf welcher der Apparat steht, wird mit Sand dick bestreut, damit bei etwaigem Zerspringen eines Kolbens die siedende Schwefelsäure in den Sand fliesst und mit Ausnahme einer etwaigen Verunreinigung des Brenners keine weiteren Zerstörungen anrichten kann. — Einen Ersatz des Drahtnetzes durch ein Sandbad u. dgl. ist weniger zweckmässig, da in vielen Fällen, namentlich bei Untersuchung von Pflanzenstoffen, man im Anfange schwache, später stärkere Hitze geben muss, und im Sandbade die Temperatur sich bekanntlich nicht so gut reguliren lässt, und überdies die Kölbchen durch das Erhitzen auf Sand leicht feine Risse bekommen.

Zur Destillation benutzt man Erlenmeyer'sche Kochkolben von $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt, als Vorlage gleiche Kolben von 250 bis 300 Kubikcentim. Inhalt. Die Destillation geschieht ohne Kühlung und dauert 20 bis 30 Minuten (Fig. 271 S. 928). Oberhalb des Destillationskolbens ist eine Kugel mit eingeschmolzenem, schwach gebogenem Rohr angebracht, welche selbst bei starkem Sieden der Flüssigkeit ein Ueberspritzen von Natronhydrat in das Destillationsrohr vollständig verhindert, während bei gewöhnlichen Kugelaufsätzen kaum zu vermeiden ist, dass minimale Mengen Natronhydrat in die Vorlage gelangen.

Die Kugel hat einen Durchmesser von ungefähr 6 Centim. Das Destillationsrohr besteht aus einem weiten Rohr von 2 Centim. Durchmesser und 75 Centim. Länge, an dem ein kürzeres gebogenes Rohr angeschmolzen ist, welches in die in der Vorlage enthaltene verdünnte Schwefelsäure eintaucht. Das Destillationsrohr hat einen solchen Raum-

inhalt, dass ein etwaiges Zurücksteigen der Schwefelsäure in den Destillationskolben ganz unmöglich ist. Während der Destillation geräth durch die heissen Wasserdämpfe die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit ins Sieden, es ist indess nicht der geringste Verlust an Ammoniak oder Schwefelsäure zu befürchten. Die Vorlage ruht auf Holzklötzchen.

Fig. 271.



von denen das obere in geeigneter Weise ausgeschnitten wurde. Zum Halten einer ganzen Batterie solcher Destillationsapparate kann man sich einer einfachen, wenig Raum beanspruchenden Vorrichtung bedienen. An einem Holzstabe, der rechts und links von einem an einem eisernen Stativ befindlichen Bürettenhalter getragen wird, befindet sich eine Anzahl hölzerner Zacken, zwischen welche das Destillationsrohr geschoben wird. Je zwei Zacken werden sodann durch einen Gummiring (Abschnitte von dickem Gummischlauch) miteinander verbunden, so dass das Destillationsrohr fest liegt.

Zur volumetrischen Stickstoffbestimmung schlagen L. Gattermann und A. Gawalowski Apparate vor¹⁾.

A. Longi²⁾ bespricht die Bestimmung der amid-amidischen und amid-aminischen natürlichen Verbindungen. Er findet, dass die Ammonsalze durch Behandlung mit Magnesiamilch im luftleeren Raum und bei einer Temperatur von 38 bis 40° vollständig zersetzt werden, und dass das Ammoniak genau bestimmt werden kann, wenn man es in titrierter Schwefelsäure auffängt. Ferner, dass die Amide

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. *57 u. 61.

2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 32 S. 15. Um zweifelhaften Auslegungen vorzubeugen, erklärt er amid-amidischen Stickstoff jenen der Gruppe NH_2 (Amid) oder eines seiner Substitutionsderivate, welches die Funktionen von Amid ersetzt, zu benennen; amid-aminischen Stickstoff dagegen jenen von der Gruppe, welche die Funktionen des Amins ersetzt.

(Asparagin und Harnstoff) der gleichen Behandlung unterworfen, entweder keinen Stickstoff (oder NH_3) abgeben, oder dass die Menge desselben so klein ist, dass sie nicht genau bestimmt werden kann, dass daher unter den obigen Bedingungen das Ammoniak der ammonischen Verbindungen, die mit amidischen Verbindungen vermischt sind, bestimmt werden kann. — Nachdem der ammonische Stickstoff so bestimmt ist (nachdem das amidische NH_2 durch Kochung mit verdünnten Mineralsäuren in NH_3 übergeführt wurde), kann man die Bestimmung des ammonischen und amid-amidischen Stickstoffs vervollständigen und daher aus der Differenz die Menge jenes der amidischen Gruppe NH_2 angehörenden Stickstoffs erhalten. — Durch die kalte Einwirkung von Salpetrigsäure auf Lösungen von Amidverbindungen (Leucin und Asparagin), welche vorher mit verdünnter Schwefelsäure gekocht waren, wird jene Menge Stickstoff erhalten, welche der doppelten Menge des in den Amidverbindungen vorhandenen amid-aminischen Stickstoff entspricht. — Die bei den Untersuchungen von reinen Ammonsalzen und Amidverbindungen befolgten Verfahren, angewandt zur Bestimmung des ammonischen, amid-amidischen und aminischen Stickstoffs, der in den Naturprodukten enthalten ist (hauptsächlich pflanzliche), bieten keine praktischen Schwierigkeiten, es sind aber noch weitere Studien nöthig, um die richtigen Bedingungen der Anwendung dieser Verfahren festzustellen und die Genauigkeit der erhaltenen Resultate zu sichern ¹⁾.

Da die Frage, ob Amidosäuren der Einwirkung von Alkalien widerstehen oder nicht, für die Analyse wichtig ist, so hat E. Bosshard ²⁾ Asparaginsäure, Glutaminsäure, Leucin und Tyrosin mit verdünnten Alkalien oder mit alkalischen Erden behandelt, ohne aber hierbei Ammoniakentwicklung beobachten zu können.

Aus den Ergebnissen der amtlichen Ernte-Statistik im Deutschen Reiche hat E. Engel ³⁾ berechnet, dass für die J. 1878 bis 1884 im deutschen Zollgebiete nach Abzug der für die Aussaat erforderlichen Mengen durchschnittlich jährlich 7 199 264 Tonnen Brotgetreide gewonnen wurden, so dass bei einer durchschnittlichen Bevölkerung von 45 144 000 Köpfen für jeden einzelnen Bewohner in Deutschland 159,47 Kilogrm. Brotgetreide entfallen, von denen 106,42 Kilogrm. auf Roggen, 44,85 Kilogrm. auf Weizen und 8,20 Kilogrm. auf die übrigen Brotgetreidearten kommen. Diese für jeden Bewohner Deutschlands gewonnene Getreidemenge schwankt nun in einzelnen Jahren erheblich um diesen Betrag; so ergibt z. B. die gute Ernte des J. 1878 an Ertrag 30,15 Kilogrm. über, die Missernte im J. 1880 an Ertrag 14,6 Kilogrm. unter 159,47 Kilogrm. durchschnittlichem Ertrage. Für die einzelnen Landestheile schwankt der jährliche Ertrag an Brotgetreide für den Bewohner ebenso bedeutend; dieser ist z. B. in Preussen 163,47 Kilogrm., in Sachsen 102,43 Kilogrm., in Baden 100,44 Kilogrm., in Reuss 71,58 Kilogrm., in Mecklenburg-Schwerin 458,66 Kilogrm. Aus diesen Zahlen folgt, wie verschiedenartig für die einzelnen Theile Deutschlands die Sorge für eine leichte und billige Zufuhr fremden Brotgetreides geartet ist; dieselbe beträgt in einem nämlichen Durchschnittsjahre 26,42 Kilogrm. auf den Kopf und erhöht mithin den Gesamtverzehr an Brotgetreide eines Bewohners des deutschen Reiches auf 185,89 Kilogrm.

1) Vgl. Gazz. chim. 15 S. 117.

2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 160; 1885 S. 13.

3) Nation 1885 Nr. 3.

Wasser.

J. Hann¹⁾ bespricht den Einfluss der Gebirge auf Wärmevertheilung, Niederschläge und Winde. Darnach haben die Berggipfel im Allgemeinen wesentlich mildere Winter als die Thäler, aber kühlere Sommer. Dass die Wärmeabnahme mit der Höhe im Winter geringer ist, erklärt sich dadurch, dass man mit der Erhebung über die Thalsohle nicht selten in mildere Luft kommt, und zwar hat sich gezeigt, dass diese Erscheinung dann eintritt, wenn sich das betreffende Alpengebiet in einem sogen. Barometermaximum befindet. Ein solches Gebiet ist immer durch vollkommene Windstille ausgezeichnet; die Luft sinkt langsam aus der Höhe herunter und fliesst nach allen Seiten ab. Die Temperatur ist dann im Alpengebiete höher als in den umliegenden Niederungen. So hatte im December 1879 Wien in der zweiten Kälteperiode — 17°, während die Temperatur auf den Höhen der Raxalpe beim Carl Ludwigs-Hause 0° betrug. — Die Ursache der grösseren Regensmengen im Gebirge ist darin zu suchen, dass die Berge als mechanisches Hinderniss wirken und die Luftströmungen zwingen, in die Höhe zu steigen. Beim Aufsteigen der Luftmasse dehnt sich dieselbe aus, leistet dabei eine Arbeit und erkaltet. Diese dynamische Erkältung ist die Hauptursache der Niederschläge und nicht, wie früher geglaubt wurde, die Mischung kalter und warmer Luftschichten. Je höher die Temperatur der aufsteigenden Luft ist, eine desto ausgiebigere Verdichtung der Wasserdämpfe und Abkühlung findet beim Aufsteigen statt. Wo sich die Luft zuerst abkühlt, dort wird die Niederschlagsmenge am stärksten sein, und je mehr die Luft abgekühlt ist, desto geringer ist der Niederschlag. Damit hängt wohl der Umstand zusammen, dass in den hohen Lagen der Alpen der Schnee nur in feinen Eisnadeln fällt. Das Zunehmen der Regenmenge mit der Höhe verursacht die grössere Häufigkeit der Niederschläge. Während die Menge mit der Höhe abnimmt, steigert sich die Häufigkeit und dies kommt daher, dass fast alle Luftmassen genöthigt sind, ihren Wasserdampf in den hohen Lagen abzusetzen. — Gebirge erzeugen aber auch eigene Luftströmungen in Folge der Lufterwärmung, Nachts thalabwärts, am Tage thalaufwärts und dadurch örtliche Niederschläge.

Die Analysen einer grossen Anzahl von Mineralwässern Frankreichs werden zusammengestellt²⁾.

F. Kohlrausch³⁾ bestimmte das elektrische Leistungsvermögen des im luftleeren Raume destillirten Wassers bei 18° zu 1:40 Milliarden von demjenigen des Quecksilbers, so dass ein um die Erde gelegter Quecksilberfaden denselben Widerstand besässe wie ein ebenso dicker 1 Millim. langer Wasserfaden. Der Widerstand von 1 Ohm wäre hiernach durch eine Wasserschicht von 1 Quadratmillim. Querschnitt

1) Wochenschrift des österr. Ingen.- u. Architektenvereins 1885 S. 102.

2) Annales des mines 7 S. 84.

3) Annal. der Physik 24 S. 48.

bei einer Dicke von etwa 26 Billiontheilen Meter dargestellt. Die „Wasserwiderstandseinheit“, eine Wassersäule von 1 Quadratmillim. und der Länge von 1 Meter hat fast 4×10^{10} Ohm. Um denselben Widerstand zu besitzen, müsste ein Kupferdraht von 1 Quadratmillim. die Länge 24×10^8 Kilom. haben, eine Strecke welche das Licht in etwa 2,2 Stunden durchläuft. Würde man in die Oberfläche einer grossen Wassermasse eine halbkugelige Elektrode von 1 Meter Durchmesser einsetzen, so betrüge der Ausbreitungswiderstand etwa 12 000 Ohm.

Nach B. Lepsius¹⁾ stammen die zur Städteversorgung benutzten Grundwasser in den meisten Fällen aus Sandschichten, welche mehr oder weniger eisenhaltig sind. Hier kann man die allmähliche Abnahme des Sauerstoffs im Grundwasser schon äusserlich an den Bohrspalten erkennen. Diejenigen der oberen Sandschichten sind roth oder gelb gefärbt, während bei zunehmender Tiefe diese Färbung mehr und mehr abnimmt und in dem Maasse, wie das Eisenoxyd in Oxydul übergeht, einer grauen oder schwärzlichen Färbung Platz macht. In diesen eisenoxydulhaltigen Schichten hat ein kohlensäurehaltiges Wasser Gelegenheit, Eisen aufzulösen, wenn nicht ein genügender Sauerstoffgehalt vorhanden ist, welcher etwa gelöstes Ferrocarbonat wieder in Kohlensäure und Eisenoxyd zerlegt, welches letzteres dann durch organische Substanzen wieder zu Oxydul reducirt werden kann. Je nach der Geschwindigkeit des Grundwasserstromes, der Menge der sich oxydirenden organischen Stoffe, der hierdurch gebildeten freien Kohlensäure, der vorhandenen Menge Eisenoxydul und Sauerstoff wird sich in jeder Tiefe ein Gleichgewichtszustand zwischen diesen Reactionen einstellen, welcher in dem jeweiligen Sauerstoffgehalte des Wassers einen Ausdruck findet. Im Allgemeinen wird mit der Sauerstoffabnahme die Möglichkeit der Eisenauflösung zunehmen. Kommt schliesslich ein solches eisencarbonathaltiges Wasser an die Atmosphäre, so findet nach kurzem Stehen an der Luft, vielleicht auch schon beim Zusammentreffen mit Luft in den Pumpen oder Bohrleitungen eine Ausscheidung von Eisenoxyd statt. Noch eine zweite, nicht minder lästige Reaction kann bei Abwesenheit von Sauerstoff und fortschreitender Oxydation organischer Substanzen in dem Wasser eintreten, indem bei Anwesenheit von Gyps Schwefelcalcium gebildet wird, was mit der Kohlensäure des Wassers oder der Luft Schwefelwasserstoff entwickelt. — Um bei der neuen Wasserversorgungsanlage im sogen. Frankfurter Stadtwalde gegen dergleichen sicher zu sein, wurden aus einigen Bohrlöchern, welche zu diesem Zwecke in verschiedene Tiefen getrieben worden, unter völligem Luftabschluss Wasserproben entnommen, in welchen nach der Bunsen'schen Methode Gasbestimmungen vorgenommen wurden. Die Entnahme dieser Tiefproben bot einige Schwierigkeiten. Obwohl in der Literatur²⁾ dergleichen Apparate behufs Gasbe-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2431.

2) Vgl. Frémy 1836, Compt. rend. 6, 616; Biot, Pogg. Annal. 37, 416; Procupine expedition 1869, Proc. Royal. Soc. 18, 397; Tornöe 1876, Journ. f. prakt. Chemie [2], 19, 401.

stimmungen im Wasser mehrfach beschrieben worden, so eignete sich für diesen Fall keiner derselben, hauptsächlich weil die Bohrlöcher nur einen Durchmesser von 8, bez. 15 Centim. Oeffnung hatten, während die meist für Tiefproben im Meere construirten Apparate weit grössere Dimensionen

Fig. 272

erforderten. Es musste ferner der Apparat so beschaffen sein, dass man das Auskochen des Wassers in demselben vornehmen konnte, ohne das Wasser noch einmal in ein anderes Gefäss umfüllen zu müssen. — Der verwendete Apparat besteht aus einem Eisengestell, dessen oberer Teller den gänzlich mit Quecksilber gefüllten, umgekehrten, etwa 30 Kubikcentim. fassenden Kolben *a* (Fig. 272) trägt; durch den festgebundenen Gummistopfen führt das 6mal gebogene Rohr *b*, welches nach dem Umdrehen des Kolbens ebenfalls ganz mit Quecksilber gefüllt wird, sowie das in eine Capillare ausgezogene, auch damit angefüllte Rohr *c*, welches mit dem Stopfen abschneidet. Die Capillare ist an der Spitze zugeschmolzen, zu einer kleinen Schleife umgebogen und mit einem losen Faden verbunden. Auf dem unteren Teller, der ebenso wie der obere am Rande durchlöchert ist, steht ein Gefäss *e*; der ganze Apparat hängt an festen Drähten, an denen das Drahtseil *d* befestigt ist. Hat der Apparat die tiefste Stelle des Bohrloches erreicht, so wird durch Anziehen des Fadens *f* die Glasschleife abgerissen; das Quecksilber, welches dem Apparate zugleich als Gewicht dient, läuft in das Gefäss *e*, während durch *b* das Wasser in den Kolben einströmt. Nachdem sich das Gleichgewicht hergestellt hat, ist der Kolben auf beiden Seiten durch Quecksilber abgeschlossen und kann aufgezo gen werden, ohne dass das Wasser mit anderem oder mit Luft in Berührung kommt. Um sicher zu sein, dass man das Wasser aus der dem tiefsten Punkte des Bohrloches entsprechenden Grundwasserschicht erhält, wird kurz vor dem Einsenken des Apparats das Wasser etwas angesaugt. Man hat dann den mit Wasser gefüllten Ballon nur noch mit dem dem Bunsen'schen nachgebildeten Apparate von O. Jacobsen¹⁾ zu verbinden und kann dann die Gasbestimmung nach dem gewöhnlichen Bunsen'schen Verfahren ausführen. — Die Proben ergaben bei 12 Meter einen Sauerstoffgehalt von 24 Proc., bei 18 Meter 22 Proc., bei 25 Meter nur 13 Proc. Letzteres gab an der Luft bereits gelbliche Färbung.

1) Annal. Chem. Pharm. 167, 1.

A. Dupre¹⁾ bespricht die Bestimmung des Sauerstoffes im Wasser mit Hyposulfitlösung.

W. Lenz²⁾ bestätigt, dass bei der Bestimmung der organischen Stoffe im Wasser mit Kaliumpermanganat diese keineswegs völlig zu Kohlensäure oxydirt werden.

Der Bodensatz eines verunreinigten Brunnenwassers bestand nach A. Gautrelet³⁾ wesentlich aus Milliarden von Mikroorganismen, welche er Stercogona tetrastoma nennt und für den Erreger thyphöser Krankheiten hält.

Becker⁴⁾ beschreibt die bakterioskopische Wasseruntersuchung (vgl. J. 1884. 1071).

Die Trinkwasserfrage wurde auf dem Brüsseler internationalen pharmaceutischen Congresse besprochen und führte zur Annahme der von van de Vyvere⁵⁾ bearbeiteten nachstehenden Anträge: Die Eigenschaften eines Wassers, um als Trinkwasser und als den Anforderungen der Hygiene und Physiologie entsprechend erklärt zu werden, müssen sein: 1. Es muss klar, durchsichtig, farblos, geruchlos und frei von suspendirten Stoffen sein. — 2. Es muss frisch sein und von angenehmem Geschmacke; seine Temperatur darf nicht erheblich variiren und nicht 15° übersteigen. — 3. Es muss Luft und eine gewisse Quantität Kohlensäure enthalten. Die darin enthaltene Luft muss mehr Sauerstoff enthalten als die gewöhnliche. — 4. Es darf nicht mehr als 20 Milligrm. organische Substanz im Liter enthalten (als Oxalsäure berechnet). — 5. Die stickstoffhaltigen organischen Stoffe, mit Kaliumpermanganat oxydirt, dürfen nicht mehr als 0,1 Milligrm. Eiweissstickstoff im Liter liefern. — 6. Es darf nicht mehr als 0,5 Milligrm. Ammoniak im Liter enthalten. — 7. Ein Liter Wasser darf nicht mehr enthalten als:

0,5 Grm.	Mineralsalze,
60 Milligrm.	Schwefelsäureanhydrid,
8	„ Chlor,
2	„ Salpetersäureanhydrid,
200	„ Oxyde alkalischer Erden,
30	„ Silicium,
3	„ Eisen.

Das Trinkwasser darf weder Nitrite, noch Schwefelwasserstoff, noch Sulfide, noch durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium fällbare Metallsalze enthalten, ausser Salzen von Eisen, Aluminium oder Magnesium. — 8. Es darf, in einem verschlossenen oder offenen Gefässe aufbewahrt, keinen unangenehmen Geruch annehmen. — 9. Es darf nicht enthalten: Saprophyten, Leptotrix, Leptomiten, Hypheotrix und andere weisse Algen, zahlreiche Infusorien, Bakterien. — 10. Die Zugabe von

1) Analyst 1885 S. *156.

2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 34.

3) Compt. rend. 98 S. 159.

4) Archiv der Pharm. 223 S. 457.

5) Pharm. Zeit. 1885 Nr. 76.

weissem Zucker darf darin keine Entwicklung von Pilzen hervorbringen. — 11. Auf Gelatine kultivirt, darf das Wasser innerhalb 8 Tagen keine die Gelatine verflüssigende Bakterienmengen produciren ¹⁾.

Lory ²⁾ bespricht die Bildung von Rostknollen in eiser-
nen Wasserleitungsröhren. Die vor etwa 60 Jahren für Zwecke
der Wasserversorgung von Grenoble verlegten gusseisernen Röhren lie-
ferten ein Beispiel für die Bildung von Rostknollen, welche schon nach
wenigen Jahren die Ergiebigkeit der Rohrleitungen so beeinträchtigt
hatten, dass man gezwungen war, einen grossen Theil der Gussröhren
durch Cementröhren zu ersetzen ³⁾. Der gleiche Uebelstand war auch
an verschiedenen anderen Orten entdeckt worden. Die Rostknollen der
alten Grenobler Leitung, obschon unter der Einwirkung eines Wassers
entstanden, dessen Gehalt an Kalk und Magnesiasalzen sich auf mehr als
0,17 Grm. in 1 Liter erhebt, enthalten weder Kalk, noch Magnesia und
bestehen in der Hauptsache nur aus Eisenoxydhydrat. Dagegen zeigte
der Rückstand einer Auflösung dieser Knollen in verdünnter Salzsäure
stets eine bemerkenswerthe Menge (5 bis 15 Proc.) von Pflanzenresten,
welche sich unter dem Mikroskope deutlich erkennen lassen und unter
welchen man besonders häufig solche von Algen entdeckt. Es scheint
mithin nach Lory die Zersetzung des Gusseisens und die Bildung von
Rostknollen in engem Zusammenhange mit der Anwesenheit dieser
Pflanzenreste zu stehen, welche von dem Wasser gelöst oder schwimmend
mitgeführt werden. Ein Quellwasser, die Darène-Quelle, welches den
alten Wasserbehälter von Grenoble, die sogen. „Citerne Lésage“ speist,
hat die gusseiserne Rohrleitung nicht angegriffen. In Bezug auf seine
chemischen Bestandtheile zeigt dieses Quellwasser keinerlei Verschieden-
heit den anderen gegenüber; dagegen weisen die angestellten verglichen-
den Versuche nach, dass dasselbe nur halb so viel organische Substanz
enthält als die anderen dem gleichen Wasserbehälter zugeleiteten Quellen.
Gusseiserne Röhren, die vom 5. Dec. 1882 bis 28. März 1883 in das
Wasser der „Citerne Lésage“ und die Quellen von Dalban gelegt wurden,
welche zur gegenwärtigen Wasserversorgung dienen, waren in dieser ver-
hältnissmässig kurzen Zeit vom Wasser sehr angegriffen worden und die
Eisen haltigen Krusten, welche sich hierbei gebildet hatten, waren wie
die früheren Rostknollen alle mit kleinen Pflanzenresten erfüllt. Da-
gegen zeigte sich während derselben Beobachtungsdauer nichts dergleichen
an den Quellen von Rochefort, welche bestimmt sind, die neue Wasser-
versorgung von Grenoble zu speisen. Es ist deshalb anzunehmen, dass
die letztgenannten Quellen sich gleich verhalten wie die Darène-Quelle,
vorausgesetzt, dass man die richtigen Maassregeln trifft, um die Ver-
mischung ihrer Wasser mit Tagwassern, welche die Träger der Pflanzen-
reste sind, zu verhindern. — Wie schon Thiervoz bemerkte, hat die

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chem. Technologie des Wassers (Braunschweig, Vieweg) S. 136.

2) Génie civ. 8 S. 50.

3) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 53 S. 207; 63 S. 378; 219 S. 525; 259 S. 564.

Erfahrung bewiesen, dass die Zersetzung der Röhren unabhängig ist von elektrischen Vorgängen, welche ursächlich des Contactes von Gusseisen mit den an den Muffenverbindungen eingeschlossenen Bleiringen gedacht werden könnten. — Die Stadt St. Etienne (Loire) hat vor einigen Jahren eine Wasserversorgung eingerichtet, welche von Quellen gespeist wird, deren Wasser sich von den Grenobler durch vollkommene Abwesenheit der Kalk- und Magnesiasalze, der schwefelsauren Salze u. dgl. unterscheiden; sie scheinen nur ganz geringe Mengen von kohlensauren und kieselsauren alkalischen Salzen zu enthalten. Zur Vergrößerung der Leistungsfähigkeit dieser Wasserversorgung hat man dieselbe mit einer Speisung aus dem Sammelteiche des Furens in Verbindung gebracht, dessen Wasser hinsichtlich des Gehaltes an mineralischen Beimengungen nicht wesentlich von jenem der Quellen verschieden ist. Kurze Zeit nachher zeigten sich die gusseisernen Röhren angegriffen und waren sehr rasch mit Rostknollen bedeckt. Die Untersuchung dieser Rostknollen an zwei Rohrstücken zeigte das Vorhandensein einer sehr bemerkenswerthen Menge von Pflanzenresten, welche mit dem Eisenoxydhydrate vermischt waren. Eine vergleichende Untersuchung zwischen dem Quellwasser und jenem des Sammelteiches zeigte, dass der Gehalt an organischer Substanz im Verhältnisse von 1:2,3 stand, indem dieses Quellwasser nahezu die gleiche Menge organischer Substanz enthielt, als die Quellen von Dalban und Lésage der gegenwärtigen Wasserversorgung in Grenoble, von welcher 1 Liter Wasser 1 Kubikcentim. übermangansaures Kali 10facher Verdünnung entfärbt. In Uebereinstimmung mit diesem stärkeren Gehalte an organischer Substanz zeigte das Wasser aus dem Sammelteiche von St. Etienne auch weniger Sauerstoffgehalt als das Quellwasser. — Alle diese Thatfachen führten Lory zu dem Schlusse, dass die Zerstörung der gusseisernen Röhren in engem Zusammenhange steht mit der Anwesenheit von organischer Substanz im Wasser, gleichviel ob dieselbe gelöst oder schwimmend vorhanden ist. Die von Thiervoz gemachten Mittheilungen haben es ermöglicht, dieses Ergebniss an gusseisernen Röhren der Stadt Utrecht zu prüfen, welche erst 1 Jahr in Benutzung sind und aus Vorsicht aussen und innen mit einem Ueberzuge von Steinkohlentheer versehen worden waren. Das in Utrecht verwendete Wasser ist, wie jenes von St. Etienne, hinsichtlich mineralischer Beimengungen ein sehr reines; die Analyse ergab in 1 Liter Spuren von Hydrochloraten und 5 bis 6 Milligrm. gelöste organische Substanz. Nichtsdestoweniger erhielt Lory aus den abgelösten Rostknollen einer Wandung der Röhre nach Auflösung des Eisenoxydhydrates in verdünnter Salzsäure einen ziemlich grossen, aus kleinen Resten pflanzlicher Abstammung bestehenden Rückstand, unter welchem mittels des Mikroskopes viele Algen erkannt werden konnten. — So findet man denn, ganz einerlei, wie sich die Wasser in Bezug auf die in denselben gelösten mineralischen Bestandtheile verhalten mögen, in den Rostknollen der gusseisernen Rohrleitungen keinen kohlensauren Kalk, wohl aber in allen Fällen viele Pflanzenreste. Lory glaubt, dass die im Wasser gelöste oder schwim-

mende organische Substanz die wirkliche, auf die Zerstörung des Gusseisens hinarbeitende Ursache ist. Deshalb muss man, um die Zerstörung der Rohrleitungen zu verhindern, nur solche Quellen aufsuchen, welche so viel als möglich frei von organischer Substanz sind; sodann sind dieselben gegen das Eintreten der oberflächlichen Infiltrationen wie der Tagwasser durch wasserdichte und gut bedeckte Fassungen zu schützen. — Die Fassung der Quellen von Rochefort für die neue Wasserversorgung von Grenoble erfolgte nach dieser Anschauung; auf Grund dieses Vorganges und nach den früher erwähnten vergleichenden Versuchen durch Eintauchen der Röhren in die alten und die neuen Quellwasser darf man annehmen, dass die neue Wasserversorgung ein anderes Verhalten zeigen wird, als die alte, und dass sie als Muster für die Versuche dienen kann, welche vorzunehmen sind, um Wasser in gusseisernen Röhren herbeizuführen und zu vertheilen.

W. Thörner¹⁾ beobachtete ähnliche Bildungen in gusseisernen getheerten Wasserleitungsrohren. Ein ausgehobenes Rohr aus der stark verunreinigten Leitungstrecke war mit zahllosen, etwa linsengrossen, warzenartigen Gebilden von ockergelber Farbe oben und unten übersät. Bei genauer Untersuchung mit der Lupe zeigte es sich, dass diese Warzen aus mehr oder weniger grossen Theerbläschen gebildet wurden, welche mit einer bald stärkeren, bald schwächeren Eisenoxydhydratschicht überzogen waren. Innen waren diese Bläschen zum Theile ganz, zum Theile auch nur unvollständig mit Eisenoxydhydrat, nicht selten in Gestalt schön gelber, glänzender Blättchen, angefüllt. Viele dieser Theerbläschen waren sichtbar zerrissen und zeigten dann auch einen starken äusseren Ockerüberzug, andere, welche anscheinend noch unverletzt waren, besaßen nicht selten nur einen schwachen äusseren gelben Anflug, waren dagegen innen schon mehr oder weniger vollständig mit Eisenoxydhydratblättchen ausgefüllt. Ein Rohr aus dem noch nicht sichtbar verunreinigten Zweige der Leitung enthielt viel weniger und nur sehr kleine Ockerwärzchen. Bei genauerer Untersuchung mit bewaffnetem Auge zeigte es sich jedoch auch hier, dass dieselben aus winzigen Theerbläschen gebildet wurden, die innen ebenfalls mehr oder weniger vollständig mit Eisenoxydhydratblättchen ausgefüllt waren. Viele dieser Bläschen waren ganz, andere nur an der Seite, an welcher sie gesprungen waren, mit Ocker überzogen. Das in die Leitung eintretende Quellwasser (I) und das abfliessende verunreinigte Leitungswasser (II) hatte folgende Zusammensetzung in 1 Liter (siehe Tabelle S. 937).

Diese Untersuchungen beweisen auf das unzweideutigste, dass die das Leitungswasser verunreinigenden Stoffe einzig und allein aus Eisenverbindungen und Theer bestehen. Diese aufgenommenen Substanzen besitzen eine graugelbe Farbe und verbrennen getrocknet mit leuchtender, nach Theer riechender Flamme. Durch Behandlung mittels Aether konnte

1) Stahl und Eisen 1885 S. 285.

	I	II
Schwefelsäure	Spur	Spur
Chlor	21,3 Milligrm.	21,3 Milligrm.
Gesammtrückstand	280	1090
Desgl. nach dem Filtriren	280	280
Somit ungelöste Stoffe	0	810
Darin Theer	0	311
Desgl. Eisenoxyd	0	499
Zur Oxydation erforderlich Permanganat	0,5	260
Desgl. nach dem Filtriren	0,5	18
Eisenoxyd nach dem Filtriren	0	0

der Theer leicht diesem Rückstande entzogen werden. Diese verhängnissvollen Theerbläschen sind jedenfalls schon beim Theeren der Röhren, welches wohl durch einfaches Eintauchen in heissen Gastheer bewerkstelligt wurde, durch die in den Unebenheiten und auch sonst an den Wandungen der Röhren haftenden kleinen Luftbläschen entstanden. Vielleicht auch waren schon beim Theeren kleine Eisenoxydbildungen, hervorgerufen durch örtliche Oxydation des Eisens, in den Röhren vorhanden, welche dann mit der anhängenden Luft von einem dünnen Theerhäutchen überzogen wurden. Diese so gebildeten Bläschen sind nun, besonders nach dem Erkalten des Theerüberzuges, so klein, dass sie bislang wohl der Beachtung entgangen sind. Vielleicht auch kommen dieselben bei anderen Theerungsverfahren und Verwendung der frisch gegossenen Röhren zum Theeren gar nicht oder doch nicht in solcher Grösse und Menge vor; sie können ferner in solchen Leitungen, welche stets mit Wasser gefüllt sind und unter gleichmässigem Drucke stehen, unschädlich bleiben. Wenn aber, wie in der fraglichen Leitung, das Wasser zeitweise zurücktritt, so werden durch die starken Druckänderungen die Bläschen allmählich verletzt, so dass nun das Sauerstoff und Kohlensäure haltige Wasser auf das Eisen einwirken kann. Nachdem dem entsprechend die fraglichen Leitungsröhren gereinigt und sorgfältig getheert sind, hat sich keine Rostbildung wieder gezeigt. — Zur Herstellung tadelloser getheerter Gusseisenrohre für Wasserleitungen sollen somit die Röhren unmittelbar nach dem Giessen und nothwendigen Erkalten, bevor dieselben den Anstrich erhalten, oder besser, in heissen Theer oder Asphalt eingetaucht werden, mit einer leicht netzenden Flüssigkeit überzogen werden. Als letztere dürften hier Alkohol, Erdöl, Petrolessenzen (die minderwerthigen, leicht siedenden Destillate des Roherdöles), wie auch die ersten Destillationsprodukte des Steinkohlentheeres, Rohbenzol sowie Toluol, und andere verwendet werden können. Der Theer wird in entsprechend hohen und weiten eisernen oder gemauerten Behältern durch eine Dampfschlange erhitzt, das Netzmittel, wenn der Siedepunkt desselben nicht zu niedrig liegt, auf die Theeroberfläche aufgegossen, so dass dasselbe hier eine etwa 2 bis 4 Centim. hohe Schicht bildet, und dann die Röhre durch einmaliges Eintauchen gleichzeitig benetzt und getheert. Oder man taucht die Röhren zunächst in die Netzflüssigkeit, lässt etwas abtropfen und taucht dieselben darauf in den erhitzten Gastheer.

Venable¹⁾ fand im Wasser, welches durch verzinkte Eisenrohre geleitet war, 64 Milligrm. Zinkcarbonat im Liter. — In einigen Städten sollen sich jedoch verzinkte Röhren halten²⁾.

Für Trinkwasserleitungen fordert E. Reichardt³⁾ Quellwasser; filtrirtes Flusswasser ist hierfür ungeeignet.

Paris wird durch zwei neue Hochleitungen Quellwasser zugeführt erhalten. Die eine derselben wird unweit Evreux den Fluss Avre aufnehmen, ihre Länge beträgt bis Paris 134 Kilom.; die andere geht von Provins nach Paris, hat eine Ausdehnung von 135 Kilom. und soll den grössten Theil des Wassers der Voulzie den Parisern zuführen. Jede der beiden Leitungen bringt täglich 120 000 Kubikm. Wasser nach Paris; da das Wasser in einer Höhe von 80 und 95 Meter ankommt, besitzt es hinreichenden Druck, kann also leicht in die grösstentheils 32 bis 70 Meter über dem Meere liegende Stadt vertheilt werden. Von früher her besitzt Paris die Hochdruckleitung der Dhuys, welche 40 000 Kubikm. Wasser bringt, und seit 1874 diejenige der Vanne, welche 100 000 Kubikm. liefert und 139 Kilom. lang ist. Ausserdem verbraucht Paris schon längst das Wasser des Ourcq und der Givette, welches jedoch so schlecht und unrein ist, dass es nicht als Quellwasser angesehen werden kann. Ferner werden immer noch $\frac{2}{3}$ des durch die städtischen Leitungen gespendeten Wassers mittels grosser Maschinen aus der Seine und Marne gehoben. Das Wasser dieser beiden Flüsse wird nach Herstellung der beiden neuen Hochleitungen nicht zu entbehren sein. Vanne, Dhuys, Avre und Voulzie werden zusammen 380 000 Kubikm. Wasser liefern, welche gerade zum Trinken und zum Hausgebrauche hinreichen werden. Für Wasch- und Badeanstalten, Fabriken, zum Begiessen der Anlagen und Strassen u. dgl. ist aber eine ebenso grosse Menge erforderlich. Die Kosten der beiden neuen Hochleitungen belaufen sich auf 64 Millionen Fr.

G. Perissini⁴⁾ bespricht die Temperatur des Wassers in den Leitungen.

Zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit von Wasserleitungen⁵⁾ hat die Jahresversammlung des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern in Wiesbaden 1884 folgende Normen aufgestellt. Es ist unrichtig, eine gewisse Wassermenge (etwa 150 Liter) für den Kopf der Bevölkerung zu Grunde zu legen, da Klima, Bauart, Beschäftigung und Vermögensstand der Bevölkerung ebenso maassgebend sind, wie auch die Art der Entwässerungsanlagen, die Beschaffenheit, der Preis des Wassers u. dergl. Die nachstehenden Ziffern bedeuten Liter.

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 6 Nr. 7.

2) Journ. f. Gasbeleuchtung 1885 S. 715.

3) Archiv der Pharm. 223 S. 41.

4) Journ. f. Gasbeleuchtung 1885 S. 191 u. 292.

5) Journ. f. Gasbeleuchtung 1884 S. 543.

A) Privatgebrauch.

Gebrauchswasser in Wohnhäusern für 1 Kopf der Bewohner und 1 Tag:

a) zum Trinken, Kochen, Reinigen	20 bis 30
b) zur Wäsche	10 bis 15
Abtrittspülung	5 bis 6
Pissoirspülung, für 1 Meter Spritzrohr und 1 Stunde	200
Bäder: a) ein Wannenbad	350
b) ein Sturzbad	20 bis 30
Gartenbesprengung für jeden heissen Tag und je 1 Quadratmeter einmal besprengter Fläche	1,5
Hofbesprengung desgl.	1,5
Fusswegbesprengung desgl.	1,5
1 Pferd oder sonstiges Grossvieh	50
1 Kleinvieh	10
Reinigung eines Wagens für Personenbeförderung, täglich	200

B) Oeffentliche Anstalten.

Schulen, für 1 Schüler und 1 Schultag	2
Kasernen: a) für 1 Mann	20
b) für 1 Pferd	40
Krankenhäuser, für 1 Person	100 bis 150
Gasthöfe, für 1 Person	100
Badeanstalten, für jedes Wannen- und Sturzbad durchschnittlich (einschl. Reinigung u. dgl.)	500
Waschanstalten, für 100 Kilogr. Wäsche	400
Schlachthäuser, für jedes geschlachtete Vieh	300 bis 400
Markthallen, für 1 Quadratmeter Fläche und 1 Markttag	5
Bahnhöfe, Speisewasser für jede Locomotive	6000 bis 8000

C) Strassenanlagen.

Strassenbesprengung, für 1 Quadratm. besprengter Fläche:	
a) gepflasterte Flächen	1
b) Steinschlagflächen	1,5
Gartenanlagen, für 1 Quadratm. bei einmaliger Sprengung und jeden heissen Tag	1,5
Oeffentliche Laufbrunnen mit unterbrochenem Abflusse, täglich	3000
Pissoirs, für 1 Meter Spritzrohr und 1 Stunde	200

Nach einer Angabe¹⁾ sollen die Bacillen der Cholera und des Thyphus getödtet werden, wenn durch das betreffende Wasser der Strom eines Leclanché'schen Elementes hindurch geleitet wird, während es durch Kohle oder Eisenschwamm filtrirt. (Dies ist wohl eine der grössten Zumuthungen, welche man der Elektricität bis jetzt gemacht hat.)

W. Breyer²⁾ behauptet, Wasser dadurch von Mikroorganismen befreien zu können (?), dass er dasselbe durch eine feine Asbestschicht (sog. Mikromembranfilter) filtrirt (vgl. J. 4884. 1080).

In entsprechender Weise will Ch. E. Chamberland in Paris (Oesterr. P. v. 23. März 1885) dadurch angeblich alle schädlichen Keime zurückhalten, dass er das Wasser durch poröse Thongefässe filtrirt³⁾.

1) Génie civ. 6 S. 227.

2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885 S. *204.

3) Vgl. Revue industr. 1885 S. *265.

Diese Thonbehälter *A* (Fig. 273) werden z. B. dadurch mit der Wasserleitung verbunden, dass man sie mit einem Rohre *E* umgibt. (Dieser Vorschlag ist nicht neu; vgl. Fischer: Chemische Technologie des Wassers S. 151.) — Derselbe beschreibt eine Reinigungsvorrichtung für diese Thonzellen (*D. R. P. Nr. 34 056).

Fig. 274.

W. Olschewsky in Berlin (D. R. P. Nr. 30 611 u. 33 071) will derartige Filter durch Mischen von Thon mit brennbaren Stoffen und alkalischen Erden, Brennen und Auslaugen mit Säuren herstellen.

R. Gerville in Hamburg (*D. R. P. Nr. 33 095) beschreibt ein Filter für Ausflusshähne, — C. W. Rabitz in Hamburg (*D. R. P. Nr. 31 915) ein drehbares Trommelfilter. — Nicht besser sind die Filter von C. Piefke in Berlin (*D. R. P. Nr. 32 634), — W. Dearden¹⁾, — O. Hentschel in Grimma (*D. R. P. Nr. 33 434).

W. Hesse²⁾ bestätigt, dass alle Filterstoffe nicht im Stande sind, das Wasser praktisch von Keimen zu befreien³⁾.

P. T. Austen und F. A. Wilber⁴⁾ machen den (keineswegs neuen) Vorschlag zum Reinigen von Trinkwasser dasselbe mit etwas Alaun zu versetzen.

E. M. Dixon in Glasgow (*D. R. P. Nr. 31 088) will zur Reinigung von Wasser, um es für Brauerei- u. dgl. Zwecke geeignet zu machen, dasselbe mit mehr Kalk versetzen, als es zu lösen vermag, dann Luft und Dampf eintreiben und schliesslich mit einer Säure neutralisiren⁵⁾ (vgl. J. 1885. 1081).

Auf der Londoner Ausstellung ist von der Maschinenfabrik Easton u. Anderson in London ein Wasserreinigungsapparat von W. Anderson im Betriebe vorgeführt⁶⁾. Die Schwierigkeiten, welche sich bei der Verwendung von Eisenschwammfiltern gezeigt haben, sollen dadurch vermieden werden, dass das Wasser von einer Pumpe *P* (Fig. 274 und 275) durch einen fortwährend gedrehten Cylinder *R* gepresst wird, welcher eine verhältnissmässig kleine Menge Eisenschwamm enthält. Durch dieses schwebende Eisenpulver sollen die Unreinigkeiten

1) Scientif. Americ. 1885 S. *338.

2) Deutsche med. Wochenschrift 11 S. 71; Chem. Centralbl. 1885 S. 169.

3) Vgl. Ferd. Fischer: Chem. Technologie des Wassers S. 194.

4) Chemic. News 51 S. 241.

5) Dingl. polyt. Journ. 157 S. *107.

6) Engineering 39 S. *525.

zurückgehalten werden. Das Wasser steigt dann in dem Rohre *h* auf, fällt auf das Sandfilter *s*, um hier das durch Einwirkung der Luft ausgeschiedene Eisenoxyd abzusetzen, und fließt durch Rohr *e* ab. Das durch das Ueberlaufrohr *u* abfließende Wasser sammelt sich in dem Behälter *v*, um das Wasserrad *w* zu treiben, welches die zur Drehung

Fig. 274

Fig. 275.

des Reinigers *R* erforderliche Kraft liefert. Drei derartige Filter sollen das zur Versorgung von Antwerpen bestimmte Wasser befriedigend reinigen.

Dampfkesselspeisewasser. In sehr bequemer Weise soll nach Angabe von J. Sch. Meyer in Altona (*D. R. P. Nr. 32 381) der

Kesselstein dadurch abzulösen sein, dass man die zu reinigenden Röhren oder sonstigen Kesseltheile von aussen mittels einer Stichflamme fleckenweise erhitzt. In Folge der Ausdehnung des Eisens soll dann der Kesselstein mit einem Knalle glatt abspringen, so dass er darauf leicht entfernt werden kann. Zur Erzeugung der Stichflamme wird ein in zwei Aeste gespaltenes flaches Rohr benutzt, in welchem einerseits Gas, andererseits durch ein Gebläse Luft eingeführt wird. (Nicht unbedenklich.)

Um die Innenwand von Dampfkesseln und deren Röhren gegen Rost zu schützen und gleichzeitig das Festsetzen von Kesselstein zu verhüten, bringt Th. Zimmermann in Breslau (*D. R. P. Nr. 33 045) das folgende Verfahren in Vorschlag: Die Wandung erhält, nachdem sie gehörig gereinigt ist, zunächst einen Anstrich von in Firniss abgeriebener Mennige und wird dann mit Schleiflack, dem etwa 10 Proc. Holzmehl beigemischt sind, überzogen. Eine Erneuerung des sehr zähen Ueberzuges soll etwa alle 2 Jahr erforderlich sein (vgl. J. 1883. 1029).

J. Savelsberg in Stolberg (*D. R. P. Nr. 33 561) beschreibt einen verstellbaren Kesselsteinfänger für Dampfkessel.

J. B. Hannay in Glasgow (*D. R. P. Nr. 28 875) will zur Verhinderung der Kesselsteinbildungen Zinkblöcke in mit Kochsalz gefüllten Gefässen einhängen¹⁾. (Werthlos.)

Die Vorwärmer von O. Schröter in Guben (*D. R. P. Nr. 31 637), — L. Gobiet in Düsseldorf (*D. R. P. Nr. 27 344), — A. Petzold in Wernigerode (*D. R. P. Nr. 32 313), — J. S. Taylor in Birmingham (*D. R. P. Nr. 31 416)²⁾, — Th. Seale in San Francisco (D. R. P. Nr. 31 209), — E. Przibilla in Köln (*D. R. P. Nr. 29 864), — E. W. Vanduzen in Newport (*D. R. P. Nr. 29 154), — Wood³⁾ und L. Sterne (Engl. P. 1884 Nr. 1700) bieten durchaus nichts Bemerkenswerthes⁴⁾.

Hecht und Köppe in Leipzig (*D. R. P. Nr. 29 928) wollen das Speisewasser durch Behälter leiten, welche das Kesselsteinmittel zwischen Birkenreiser enthalten. (Unpraktisch.)

G. H. Nott in Chicago (*D. R. P. Nr. 30 678) will zur Abscheidung der Bicarbonate das Speisewasser durch einen mit ungelöschtem gebranntem Kalk gefüllten Behälter leiten. Angeblich soll sich der Kalk nicht dabei erwärmen und kein Hydrat bilden. (Die Angaben Nott's, dass ein so behandeltes Wasser keinen Kesselstein absetzen könne, ist durchaus falsch. Einmal wirkt der Kalk auf den im Wasser vorhandenen Gyps nicht ein; sodann wird das so gereinigte Wasser wohl stets überschüssigen Kalk gelöst enthalten, welcher bekanntlich den schönsten Kesselstein gibt, wie Ref.⁵⁾ gezeigt hat.)

1) Vgl. Engineer 60 S. 281.

2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 258 S. *120.

3) Engineering Mining Journ. 39 S. *333.

4) Vgl. Ferd. Fischer: Chem. Technologie des Wassers S. 247.

5) Dingl. polyt. Journ. 212 S. 218; 220 S. 273.

W. Walther in Deutz (D. R. Nr. 27 993) stellt hinter den Dampfkessel einen senkrechten Schlammfänger, welcher aus einer Anzahl durchlöcherter, mit Filtrirmaterial gefüllter Teller besteht, die auf eine gemeinschaftliche Spindel gesteckt werden.

P. A. Maignen in London (*D. R. P. Nr. 31 069) will das zum Speisen von Dampfkesseln und zum Genusse bestimmte Wasser durch selbstthätige Zuführung pulverförmiger Fällungsmittel reinigen. (Ein ähnlicher Apparat wurde bereits von Nolden (1876) angegeben. Uebrigens zeugt der Vorschlag, zur Fällung ein pulverförmiges Gemisch von Kalkhydrat, Soda und Alaun zu verwenden, von einer eigenthümlichen Auffassung chemischer Reactionen.)

Jaffé und Darmstädter in Charlottenburg (D. R. P. Nr. 31 695) wollen dem Speisewasser die bei der Glycerindestillation erhaltenen Rückstände zusetzen, um angeblich die Bildung fester Kesselsteinkrusten zu verhüten.

Nach einem Berichte in der Revue italienne de l'artillerie et du génie¹⁾ erzeugt Prof. Alfieri in Neapel zwei Kesselsteinpulver. Das Poudre desincrustante soll den vorhandenen Kesselstein lösen, das Poudre d'entretien die Bildung neuer Krusten hindern. Ersteres besteht aus 90 Th. Soda und 10 Th. Holzrinde mit etwas Kohle; letzteres hat folgende Procentzusammensetzung:

Thonerde	3,5
Kieselsäure	41,0
Kalk	2,5
Magnesia	18,0
Wasser	5,5
Soda und Organisches	29,5

ist also anscheinend Talk und Soda.

Liquide végétal Briqueler besteht aus 85 Th. Wasser, 2,1 Th. Gerbsäure und 12,9 Th. Kastanien- und Eichenextract.

Die sogen. Block composition von Jones in London besteht lediglich aus den beim Abdampfen der Gerbbrühen, welche zur Lederherstellung gedient haben, erhaltenen Rückständen.

Am 12. Januar 1883 explodirte in Marseille ein Dampfkessel, indem derselbe in der Nähe der Feuerplatte quer aufriß. Der auf den Kesselwandungen befindliche Absatz hatte nach Oppermann²⁾ folgende Zusammensetzungen:

Kieseliger Rückstand	18,4 Proc.
Kalk	26,3
Magnesia	6,3
Eisenoxyd	0,7
Schwefelsäure	37,9
Glühverlust	10,4

1) Rev. univers. 18 S. 250.

2) Annal. des mines 7 S. 156.

Obgleich der Absatz nur Spuren von Fett enthielt, so war er doch von Wasser schwer benetzbar, wohl in Folge des hohen Magnesia-gehaltes.

Markwart¹⁾ bespricht die Corrosionen an Schiffsdampfkesseln. Danach tritt in den heutigen Schiffskesseln der Rost vielfach stärker auf als in den früheren Niederdruckkesseln, weil die höhere Temperatur die Einwirkung des Sauerstoffes und der Fettsäuren aus den Schmiermitteln begünstigt²⁾.

Nach einem Berichte von F. Schelling³⁾ sollen die Erfahrungen auf allen Dampfern der Gebr. Lange in Kiel ergeben haben, dass überall, wo die Kesselbleche von Flamme berührt werden, keine Corrosion eintritt, weil durch fortwährende Entwicklung von Dampfbläschen Strömungen entstehen. Diese natürlichen Strömungen wirken dem zerstörenden Einflusse des Kesselwassers entgegen; es bleibt für das gerade an den stärker erhitzten Feuerrohrblechen sich zersetzende Chlormagnesium in Salzsäure angeblich keine Zeit, seine schädlichen Eigenschaften zu äussern, und nach und nach bildet sich eine schützende Schicht von Kesselstein mit Ausnahme der Stellen, welche durch die Roste und Feuerbrücken gedeckt sind und wo das Wasser unbeweglich ist. Um die gefährdeten, nicht mit Kesselstein bedeckten Stellen durch Dampfbläschen von derselben Temperatur, wie solche am Scheitel des Feuerrohres entwickelt werden, überströmen zu lassen, wurde über die obere Hälfte der Feuerrohre ein Blechmantel gehängt derart, dass zwischen demselben und dem Feuerrohre die grösste, bezüglich der Kesselconstruction zulässige Wassermenge vorhanden ist. Dieser Mantel bedeckt das Feuerrohr seiner ganzen Länge nach bis auf 2 Centim. vorn und hinten und zwingt die aufsteigenden Dampfbläschen zum grössten Theile, ihren Weg abwärts zu beiden Seiten bis unter die Rostenlage zu nehmen. Von da ab gestattet der Mantel ein Aufsteigen der Bläschen nach dem Dampftraume. Die Zerstörungen der Bleche sollen seit Anbringung dieser Vorrichtungen aufhören.

Dieselben Mittheilungen (1884 S. 87 und 1885 S. 65) bringen weitere Analysen von sogenannten Kesselsteinmitteln, welche in der Münchener Heizversuchsstation untersucht wurden.

Die Kesselsteinlösung von R. Hoffmann in Reichenbach ist lediglich eine 30procentige Natronlauge. 100 Kilogramm kosten 30 M., Werth höchstens 10 M.

Das von Ch. Renz in Basel in den Handel gebrachte Kesselsteinmittel „Soda caustique“ ist eine unreine Natronlauge.

Die Petrik'sche Antikesselsteincomposition enthält in 1 Liter:

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885 S. 351.

2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 230 S. 43 u. 135.

3) Mittheil. a. d. Praxis d. Dampfkesselbetr. 1884 S. 62.

Unlösliches	9,57 Grm.
Natriumcarbonat	234,26
Chlornatrium	23,72
Natriumsulfat	12,84
Glühverlust	29,75

Die Art der organischen Stoffe wurde nicht festgestellt (vgl. J. 1884. 1081).

Das Kesselsteinmittel von Th. Wulff in Bromberg besteht aus:

Kohlensaures Natron	81,14
Chlornatrium und schwefelsaures Natron	0,75
Kalk u. dgl.	1,11
Organische Bestandtheile	1,36
Wasser	15,32
	<hr/> 99,68

1 Kilogrm. dieses Mittels kostet 1 M., Werth höchstens 10 Pf.

Das Weber'sche Kesselsteinpulver besteht jetzt aus:

Chlorbaryum	18,25 Proc.
Kohlensaures Natron	34,02
Chlornatrium	2,25
Kohlensaurer Kalk	2,70
Kohlensaure Magnesia	1,35
Eisenoxyd und Thonerde	1,15
Wasser	11,08
Glühverlust	7,05
In Salzsäure Unlösliches	22,15

100 Kilogrm. kosten 80 M., Werth in Folge der unsinnigen Mischung kaum 10 M. (vgl. J. 1882. 950).

Das von der sogen. Chemischen Gesellschaft in Solothurn gelieferte Mittel Paralith enthält in 1 Liter: 64,17 Grm. Chlormagnesium, 1,66 Grm. Chlorkalium neben etwas Chloraluminium und 234 Grm. Dextrin, Wasser u. dgl. Das Paralith ist also in der Hauptsache eine Lösung von Chlormagnesium und Dextrin und wegen des hohen Gehaltes an dem ersteren Salz für den Kessel entschieden schädlich.

Die von F. Diebner in Berlin gelieferte Kesselessenz enthält in 1 Liter 50,1 Grm. kohlensaures Natrium, 1,49 Grm. Chlornatrium und schwefelsaures Natrium sowie 18,16 Grm. Extract (Catechu). 100 Kilogrm. kosten 21,40 M., Werth höchstens 2,50 M.

Die von E. Mehne in Crimmitschau gelieferte „A. Weiss'sche Masse“ enthält ausser 29 Proc. gepulverte Rinde und Sägespäne:

Kohlensaures Natron	15,98 Proc.
Kochsalz	16,39
Schwefelsaures Natron	5,87
Kohlensaurer Kalk	8,18
In Salzsäure Unlösliches (Sand)	14,06
Wasser bei 100° entweichend	10,13

100 Kilogrm. dieser Masse kosten 150 M., Werth kaum 3 M.

Die Kesselsteinlösung von Th. Korn in Bockenheim, von welcher 100 Kilogrm. 108 M. kosten, enthält 73,8 Proc. Chlorbaryum und 19,44 Proc. organische Stoffe, wahrscheinlich Catechu.

Das sogen. Vegetocorrectif von Pelerin, P. Kessler u. Comp. in Brüssel riecht nach Nitrobenzol, enthält 50 Proc. Wasser, 21,7 Proc. unlösliche und 28,3 Proc. lösliche organische Stoffe. Die Lösung reducirt Fehling'sche Lösung. Das Pulver sieht aus wie Feigenkaffee und hinterlässt beim Glühen 7 Proc. Asche. 1 Kilogrm. kostet 80 Pf.

Der Kesselsteinvertilger von Menck u. Comp. in Bremen enthält 24,7 Proc. kohlensaures Natrium, 4,9 Proc. schwefelsaures Natrium, 8,5 Proc. Sand, Kalk u. dgl., 0,82 Proc. Chlornatrium und 61 Proc. Gerbsäure haltige organische Stoffe als gelbbraunes Pulver. 100 Kilogrm. kosten 250 M., Werth etwa 5 M.

Das sogen. patentirte Kesselsteinlösungsmittel von Van Bärle u. Comp. in Worms besteht aus 39 Proc. Soda, 23,5 Proc. Natronwasserglas und 37,5 Proc. Wasser u. dgl. 100 Kilogrm. kosten 30 Mark.

Das patentirte Anti-Rost- u. Kesselsteinmittel von L. Pöschel u. J. Sicynski in Wien soll zum Anstriche der inneren Kesselwandungen dienen und besteht lediglich aus den Destillationsrückständen der Erdöl- oder Braunkohlentheerdestillation. 100 Kilogrm. kosten 250 M., Werth meist negativ.

Die Antikesselsteincomposition von J. Cerny u. Comp. in Przibram hat folgende Zusammensetzung:

Wasser	64,0
Schwefelsaures Natron	14,7
Kohlensaures Natron	15,1
Kochsalz und Chlorkalium	2,2
Gerbsäure und fettsaure Alkalien	3,2
In Wasser unlöslich	0,8

100 Kilogrm. dieses Mittels kosten etwa 60 M., Werth etwa 3 M.

Th. Lowe in Radford (Engl. P. 1884 Nr. 4808) empfiehlt ein Gemisch aus 12 Th. Aetznatron, 8 Th. Kohle, 2 Th. sogen. Irish moss und 80 Th. Malzkeimen (vgl. J. 1883. 1030).

Nach E. Bohlig in Eisenach und G. O. Heyne in Leipzig (*D. R. P. Nr. 30 199) saugt ein Dampfstrahlgebläse gleichzeitig Rohwasser aus einem Behälter und Kesselwasser aus dem Wasserraum des Dampfkessels und drückt es durch die mit Magnesia gefüllte Reinigungsbatterie nach dem Dampfkessel zurück; die Durchgangsöffnungen des Düsenapparates (Gebläses) sind so gewählt, dass das durch die Batterie gepresste und zu reinigende Gemisch aus 1 Th. Kesselwasser und 4 bis 5 Th. Rohwasser besteht.

Bergk¹⁾ empfiehlt das bekannte Reinigungsverfahren von Brenger und Stingl (J. 1876. 908).

Mineralwasser. Die von H. Kunheim und W. Raydt für Bierdruckapparate und Feuerlöschzwecke bereits mit Erfolg verwendete flüssige Kohlensäure, welche in der Kunheim'schen Fabrik

1) Cövilingen. 1884 S. *449; 1885 S. 63.

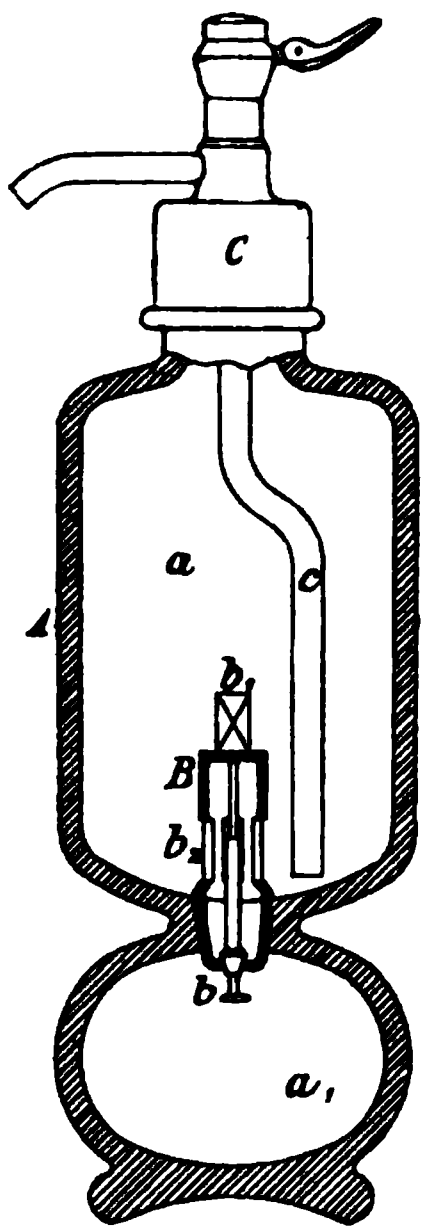
Niederschönweide bei Berlin aus Marmor und Salzsäure, in einer neuen Anlage bei Burgbrohl aus natürlicher Kohlensäure gewonnen wird, hat jetzt auch eine beachtenswerthe Verwendung zur Herstellung Kohlensäure haltiger Getränke gefunden. Die nachstehende Figur 276 zeigt einen solchen Apparat, wie er von F. Heuser u. Comp. in Hannover geliefert wird. Nachdem mit Hilfe der kleinen Pumpe *i* und

Fig. 276.

durch Oeffnen der Hähne *k* und *h* Wasser bei *c* in den Mischkessel *l* gedrückt ist, werden diese Hähne geschlossen und wird durch Oeffnen des Hahnes *a* und Linksdrehen des auf der Kohlensäureflasche *o* befindlichen Ventilschlüssels *n* Kohlensäure in den Vertheilungskessel *p* gelassen, bis das Manometer *e* 4 bis 5 Atmosphären Druck anzeigt. Hierauf wird das Ventil *m* der Kohlensäureflasche durch Rechtsdrehen des Schlüssels *n* geschlossen und durch Oeffnen der Hähne *b* und *f* die Kohlensäure in

den Mischkessel *l* übergeführt und das Rührwerk einige Mal umgedreht. Um die darin befindliche Luft zu beseitigen, ist es erforderlich, zunächst bei einem Druck von 1 bis 2 Atmosphären durch Rühren zu sättigen und dann durch das Öffnen des Hahnes *h* die Luft aus dem Mischgefässe etwas abzublasen. Nach Schliessen desselben wird wieder Kohlensäure in den Mischkessel gelassen und umgerührt, beides so lange, bis das Manometer *d* des Mischkessels dauernd 4 Atmosphären zeigt, was nach wenigen Minuten der Fall ist. Das Wasser ist dann gesättigt und kann sofort auf Flaschen gezogen werden. Während des Abfüllens gibt man noch etwas Kohlensäure in den Mischkessel, damit der Druck nicht unter 3 Atmosphären sinkt. Der Apparat ist (bei *r*, *g* und *q*) so eingerichtet, dass sowohl Patentflaschen, als auch gewöhnliche Korkflaschen zur Füllung gelangen können; bei ersteren ist ein Druck von mindestens 4 Atmosphären im Mischkessel erforderlich, während bei den letzteren meist ein solcher von 3 Atmosphären genügt. Ist das Mischgefäss entleert, so kann die in demselben noch befindliche Kohlensäure dadurch wieder nutzbar gemacht werden, dass man mit Hilfe der Pumpe *i* neues Wasser einpumpt, hierbei aber nicht, wie bei der ersten Füllung, den Lufthahn *h* offen lässt, sondern denselben geschlossen hält und nur dann ganz wenig öffnet, wenn das Rührwerk einige Male gedreht ist, oder wenn der Druck beim Einpumpen über 5 Atmosphären steigt.

Fig. 277.



(Die Handhabung des Apparates ist, wie sich Ref. überzeugte, die denkbar einfachste und das damit erzielte Getränk von tadelloser Beschaffenheit.)

Die äussere Ansicht eines für Maschinenbetrieb bestimmten Mineralwasserapparates von H. Favarger wird gegeben ¹⁾.

L. Beretz in Wien (Oesterr. P. v. 18. Juli 1884) verwendet zur Herstellung von Sodawasser u. dgl. eine Flasche *A* (Fig. 277), deren Einschnürung ein Ventilgehäuse *B* mit Kegelventil *b* enthält. Die untere Kammer *a*₁ dient zur Entwicklung der Kohlensäure, während der obere Raum *a* mit Wasser gefüllt wird, in welches sich die entwickelte Kohlensäure durch ihre eigene Spannung hineinpresst; sobald dann der Gasdruck in beiden Kammern ausgeglichen ist, wird das Ventil *b* durch das Wassergewicht geschlossen erhalten. Der Apparat ist in der gewöhnlichen Weise mit einem Metallkopfe *C* versehen, von welchem ein Glasrohr *c* bis nahe an den Boden des Raumes *a* reicht. Soll der Apparat beschickt werden, so schraubt

1) Iron 26 S. *456.

man erst den Kopf C ab und entfernt dann durch einen entsprechenden, auf den Ansatz b_1 passenden Schlüssel das Ventilgehäuse B , worauf man die zur Kohlensäure-Entwicklung bestimmten Salze und Säuren durch einen Trichter in die Kammer a_1 einbringt. Ist dies geschehen, so wird das Ventilgehäuse B wieder eingesetzt, die Kammer a mit Wasser gefüllt und der Kopf C aufgeschraubt. Das durch die Schlitz b_2 in das Ventilgehäuse B eindringende Wasser drückt, so lange der Apparat aufrechte Lage hat, den Ventilkegel b an seinen Sitz an. Neigt man nun den Apparat um etwas mehr als 90° zur Seite, so gleitet der Ventilkegel b zurück und man kann das zur Einleitung der chemischen Reaction nöthige Wasser in die Kammer a_1 treten lassen, worauf man den Apparat wieder aufrecht stellt.

Eis. Nach Versuchen von K. R. Koch¹⁾ nahm bei 15 Kilogr. Belastung die Höhe eines 1 Centim. hohen Eiscylinders von 1 Centim. Radius bei $5,7^\circ$ stündlich 0,0009 Millim., bei $0,9^\circ$ aber 0,126 Millim. ab, so dass die Plasticität des Eises mit Annäherung der Temperatur an den Nullpunkt bedeutend zunimmt. C. Trotter²⁾ hat bezügl. Versuche im Grindelwaldgletscher ausgeführt.

A. Frühling³⁾ veröffentlicht mehrere Versuchsreihen, welche er zur Bestimmung der Festigkeit des Eises ausgeführt hat. Als Zugfestigkeit ergab sich an Probekörpern von 5 Quadratcentim. kleinstem Querschnitt bei -5° im Mittel eine Reissbelastung von 13 Kilogr.-Quadratcentim. und schwankten die Werthe zwischen 10 und 15,7 Kilogr.-Quadratcentim. Bei der Untersuchung von 5 prismatischen Stücken auf ihre Druckfestigkeit zeigten sich die ersten Risse im Inneren bei einer Belastung von 4,28 bis 14,4 Kilogr.-Quadratcentim., während messbare Höhenverminderungen erst bei 15,2 bis 27,3 Kilogr.-Quadratcentim. eintraten. Die Biegezugfestigkeit des Eises betrug bei einer Lufttemperatur zwischen $+1^\circ$ und $+4^\circ$ 7,1 bis 9,4 Kilogr.-Quadratcentim. und bei einer Temperatur zwischen -1° und -2° 11,1 bis 28 Kilogr.-Quadratcentim.; der Elasticitätsmodul lag dabei zwischen 4300 und 12 600 bezieh. zwischen 8560 und 25 600 Kilogr.-Quadratcentimeter.

Auf die Eisschränke von H. Rothe in Görlitz (*D. R. P. Nr. 33 992), — R. v. Bandel in Hannover (*D. R. P. Nr. 32 525) und J. Hanrahan in Ottawe (*D. R. P. Nr. 32 826) möge verwiesen werden.

J. E. Mose in Kiel (*D. R. P. Nr. 29 866) macht Vorschläge, das sich in Eishäusern sammelnde Schmelzwasser zu Kühlzwecken zu verwenden.

Nach Ihering⁴⁾ hat die bisherige Anlage von Eiskellern den Nachtheil, dass ein rasch zunehmendes Abschmelzen dadurch eintritt, dass das Eis sich von den meist gut isolirten, senkrechten Wänden ab-

1) Annal. d. Physik 25 S. *438.

2) Proc. Lond. Royal Soc. 38 S. 92.

3) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885 S. 357.

4) Wochenschrift f. Baukunde 1885 Nr. 46.

zieht und dadurch der umgebenden Luft eine stets grösser werdende wirksame Oberfläche darbietet. Letzteres geschieht um so energischer, je häufiger die Eiskammern geöffnet und der äusseren, meist wärmeren Luft Zutritt gewährt wird. Zur Vermeidung dieser Uebelstände hat Grass in Klanin (Westpreussen) eine Einrichtung getroffen, welche überhaupt gar kein Eis zu entnehmen gestattet, sondern nur zur Abkühlung eines Vorrathsraumes dient. Letztere ist ein mit starken Mauern umgebener unterirdischer Raum, auf welchen während des Winters ein etwa 3 Meter hoher Eishaufen aufgethürmt und mit einer gut isolirenden Schicht von Stroh, Torf, Sägespänen, Asche, oder anderen Isolirmitteln bedeckt wird. Der untere Kühlraum besteht aus 2 nebeneinanderliegenden Kanälen, welche in den, den Zugang zum Kühlraum bildenden Raum, die Küche oder im Kellerraum münden. Die Kanäle haben von der Zugangsstelle aus nach dem Kühlraum etwas Gefälle. Die aufzubewahrenden Vorräthe, Fleisch, Milch, Butter u. dgl. werden auf einem mittels Kette und Rollen zu bewegendem Wagen gebracht. Derselbe ist an der der Zugangsöffnung zugewandten Seite mit einer senkrechten Wand versehen, welche sich, nachdem der Wagen in den Kühlraum gefahren ist, mittels einer Dichtung fest an die innere Oeffnung des Kanals anlegt, und dadurch einen dichten Abschluss des Kühlraums gegen die äussere Luft bewirkt. Die Ausmündung des Kanals in der Küche o. dgl. wird gleichfalls mittels Deckel oder Klappe luftdicht abgeschlossen, um jede Luftbewegung im Zugange zu dem Kühlraum zu vermeiden. Mit besagter Einrichtung ist eine Temperatur von 3 bis 4° während des ganzen Sommers im Kühlraum erzielt worden. — Diese Einrichtung dürfte sich namentlich für grosse Wirthschaften, wie z. B. Hotels und Restaurants, empfehlen, da in dem Kühlraum z. B. rohes Fleisch 4 bis 5 Wochen lang vorzüglich erhalten werden kann.

Das Eishaus von Harnier in Echzell (Oberhessen) gestattet die Entnahme von Eis zu jeder Zeit. Dasselbe ist als eine mit der Spitze nach dem Erdboden zugerichtete Pyramide construirt. Von der Spitze geht ein 2 Centim. starkes, S-förmig gekrümmtes Bleirohr zur Ableitung des Schmelzwassers nach unten. Die Wände der Pyramide sind aus Holz hergestellt, ausserdem ist ein ganzes Bretterhaus mit senkrechten Wänden um dieselbe gebaut und durch ein leichtes Theerpappdach gegen Schnee und Regen geschützt. Die schiefen Wände der Pyramide sind innen mit Zinkblech dachziegelförmig bekleidet, um ein leichtes Abfliessen des Schmelzwassers zu ermöglichen. Die Zwischenräume zwischen den äusseren senkrechten Umfassungswänden und den schrägen Wänden der Pyramide sind mit Isolirmaterial dicht ausgefüllt und festgestampft. Das ganze Gebäude steht auf einem Balkenrost, um dasselbe vom Fussboden zu isoliren. Das Eis wird durch eine unter dem Dach befindliche Eingangsthür möglichst dicht in die Pyramide eingefüllt und schliesslich mit einer etwa 30 Centim. starken Isolirschicht aus Spreu oder Häcksel bedeckt. Beim Entnehmen des Eises wird die Spreudecke an einer Stelle beseitigt, das nöthige Eisquantum losgehackt und herausgenommen und

sodann die betreffende Stelle wieder mit der Spreuschicht bedeckt. Da die Oberfläche nach unten zu abnimmt, so werden bei abnehmender Höhe der Eispyramide die Isolirsichten, welche das Eis umgeben, immer dicker, so dass sich das Schmelzen verlangsamt. Die Einrichtung fasst 5 Wagen Eis, welches sich bis Ende des Sommers hält.

Für Ammoniakmaschinen construirte A. Neubecker in Offenbach (*D. R. P. Nr. 28 235) und C. Linde in Wiesbaden (*D. R. P. Nr. 29 005) Druckpumpen ¹⁾.

Zur Herstellung von Klareis wendet A. Schwirkus in Berlin (*D. R. P. Nr. 30 031) einen Zusatz von Kalkwasser zur Auflösung der im Gefrierwasser enthaltenen Kalksalze, sowie eine gusseiserne, luftdicht verschlossene, mit Rührrad versehene Trommel an, aus welcher die im Wasser enthaltenen Gase (Luft, Kohlensäure u. dgl.) mittels besonderer Luftpumpe abgesaugt werden, worauf nach Oeffnung eines Lufthahnes das auf diese Weise gereinigte Wasser durch den äusseren Luftdruck in die Gefrierzellen geschafft wird. — Diese Einrichtung bedingt besondere Anschaffungs- und Betriebskosten für die Luftpumpe und die sonstigen Apparate, wodurch die Herstellungskosten des Klareises beträchtlich erhöht werden.

A. Osenbrück in Hemelingen (*D. R. P. Nr. 33 171) will zur Gewinnung von Klareis die Gefrierzellen hin- und herbewegen.

In ihrer ursprünglichen Gestalt (vgl. J. 1883. 1033) diente die Vacuummaschine ausschliesslich zur Eisbereitung. Das immer mehr wachsende Bedürfniss nach Maschinen, welche eine unmittelbare Verwendung der Kälte gestatten, hat Windhausen (*D. R. P. Nr. 33 167) veranlasst, die Vacuummaschine derart umzubauen, dass sie auch zur Erzeugung von kaltem Wasser benutzt werden kann. — Die Einrichtung ist wenig empfehlenswerth ²⁾.

Nach Angabe des Internationalen Vacuum-Eismaschinen-Vereins in Berlin (*D. R. P. Nr. 33 172) soll das Eindampfen der verdünnten Schwefelsäure dadurch erfolgen, dass heisse trockene Luft durch dieselbe geblasen wird, welche sich hierbei mit Wasserdampf sättigt. Wie aus Fig. 278 (S. 952) ersichtlich, tritt die Säure in feinem Strahle in einen mit säurefestem Material gefütterten cylindrischen Kessel *a*, in dessen unterem Theile sie sich sammelt. Die durch das Rohr *b* eingeblasene heisse Luft steigt in der Säure nach oben und tritt, vermischt mit Wasserdampf, durch die Oeffnungen *c* in den oberen Theil des Gefässes, wo sich zunächst an einer Anzahl über einander angeordneter ringförmiger Platten *d* und weiterhin in den Räumen *e* und *f* in Folge der Richtungsänderung des Luftstromes die mitgerissene Säure abscheidet, während Luft und Dampf bei *g* den Apparat verlassen. Die concentrirte Säure geht vor ihrem Austritte unter gleichzeitiger Abkühlung durch ein Filter *h*, welches die von der Luft etwa eingeführten Unreinigkeiten, wie

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 256 S. *69.

2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 259 S. *263.

Staub u. dgl., zurückhalten soll, und wird schliesslich bei *i* entnommen (vgl. S. 218).

Als ein grosser Uebelstand hat es sich bei der Vacuum-

Fig. 278.



nämlich das Eindampfen noch mit einigem Vortheile durchführen zu können, arbeitet man im Absorptionsgefässe mit einer bestimmten Menge Säure so lange, bis ein möglichst starker Grad von Verdünnung erreicht ist, worauf man die gesammte Säure entnimmt und dieselbe durch concentrirte ersetzt. Der Betrieb zerfällt demnach in Abschnitte, in denen anfangs mit concentrirter, gegen Ende mit verdünnter Säure gearbeitet wird; während also zeitweise die Absorption eine heftige, das Vacuum tief und demgemäss die Kältewirkung eine sehr starke ist, nimmt dieselbe in dem Maasse ab, als die Verdünnung der Säure fortschreitet. Es fehlt nicht an Versuchen, den Vorgang in der Vacuummaschine zu einem gleichmässigen zu gestalten, und ein solcher liegt beispielsweise in dem Apparate von

Fig. 279.

Herm. Egells in Berlin (*D. R. P. Nr. 33 166) vor. Das Absorptionsgefäss besteht hier aus einem liegenden cylindrischen Kessel, welcher in seiner unteren Hälfte in eine Anzahl Kammern *a* (Fig. 279) getheilt ist. Die Säure gelangt durch Rohr *b* in die erste Kammer, von da

theils frei überfallend, theils unterstützt von Flügelrädern nach der zweiten, dritten Kammer u. s. f., während die zu absorbirenden Dämpfe bei *c* eintreten und durch *d* nach der Luftpumpe abgesaugt werden. Durch Rührwerke in den einzelnen Kammern wird dafür gesorgt, dass die Säure in möglichst grosser Oberfläche mit den Dämpfen in Berührung kommt und so wandert dieselbe, von Kammer zu Kammer sich verdünnend, durch den ganzen Apparat, um schliesslich durch das Rohr *e* in möglichst stark verdünntem Zustande entnommen zu werden. Die Form des Gefässes gestattet zugleich eine bessere Ausnutzung des dasselbe von aussen umspülenden Kühlwassers, da sie eine grössere Oberfläche bietet als ein einfacher cylindrischer Kessel.

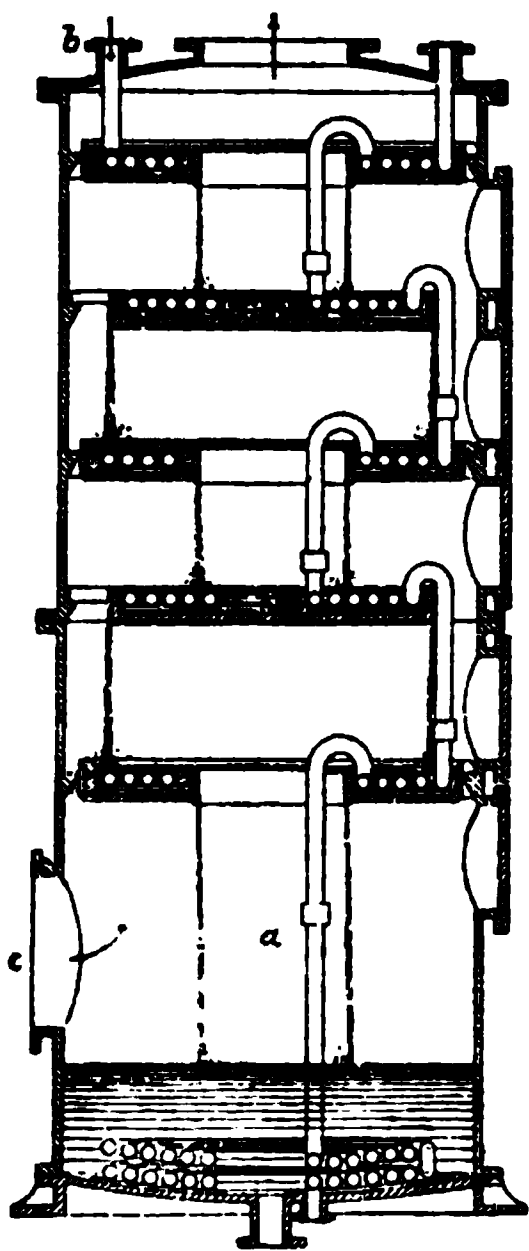
Den gleichen Zweck verfolgt Emil Welz in Breslau (*D. R. P. Nr. 31 229), indem er sowohl die Säure, als die verdampfende Flüssigkeit in einer dünnen Schicht über grosse Flächen strömen lässt. Wie aus Fig. 280 zu entnehmen, besteht der Refrigerator aus zwei concentrisch zu einander angeordneten Räumen. In dem äusseren Raume *a* findet die Verdampfung des an einer eng gewundenen Rohrspirale herabrieselnden Wassers statt, dessen Kälte unmittelbar auf die im Inneren der Spirale kreisende Salzlösung übertragen wird. Die Wasserdämpfe treten nach dem inneren Cylinder *b* und werden dort von der ihnen in dünner Schicht entgegen fliessenden Säure absorbirt, während eine Luftpumpe die dem Wasser entweichende Luft durch Rohr *c* absaugt. Die Spirale, über welche die Säure rieselt, wird ebenfalls von einem Rohre gebildet und in letzterem strömt das Kühlwasser, welches die beim Absorbiren entwickelte Wärme abführen soll. Das im unteren Theile von *a* sich sammelnde Wasser gelangt mittels einer Pumpe wieder in die Höhe, zu erneuter Verdampfung, während die verdünnte Säure aus dem unteren Theile von *b* durch eine Pumpe nach dem Sammelgefässe gedrückt wird, von wo aus sie zum Concentrator gelangt; letzterer besteht aus einem mit Glas- oder Porzellankugeln gefüllten Thonrohre und wird in der Weise gehandhabt, dass man abwechselnd einmal mittels

Fig. 280.

eines Gebläses heisse Gase aus einem Koksofen von unten nach oben durch die Kugeln saugt und dann, wenn letztere genügend erhitzt sind, die verdünnte Säure durch die Kugeln strömen lässt. Dieselbe soll auf ihrem Wege durch die heissen Kugeln soviel an Wasser verlieren, dass sie unten als concentrirt zu weiterem Gebrauche entnommen werden kann.

Der Welz'sche Apparat wird nur dann richtig arbeiten, wenn die Flüssigkeiten an den Spiralen überall gleichmässig herabfliessen; letzteres hat seine Schwierigkeiten, denn die geringste Abweichung der Oberkante des Vertheilungstrichters von der Wagerechten, Schlammansatz u. dgl. können leicht einseitiges Ueberlaufen veranlassen und dadurch einen grossen Theil der Kühlflächen unwirksam machen. Diesen Uebelstand suchte nun A. Kux in Berlin (*D. R. P. Nr. 33 409) in seinem stetig

Fig. 281.



wirkenden Absorptionsapparate nach Möglichkeit zu vermeiden. In einem geschlossenen Gefässe *a* (Fig. 281) ist eine Anzahl Schalen aus säurebeständigem Materiale unter einander so angeordnet, dass die oben durch *b* eintretende Säure bald über den äusseren, bald über den inneren Rand von einer zur anderen fliesst. Die zu absorbirenden Dämpfe treten bei *c* in den Apparat, müssen also, um zu den oberen Schalen zu gelangen, den Schwefelsäureregen durchbrechen. Indem so die Säure auf einem langen Wege in grosser Oberfläche den Dämpfen ausgesetzt ist und sie diesen Weg langsam zurücklegt, hat sie Zeit genug, so viel Dämpfe zu absorbiren, dass sie mit Wasser völlig gesättigt am Boden des Gefässes anlangt. Zum Zwecke der Abkühlung liegen auf den Schalen Schlangenrohre, welche unter sich verbunden sind und von kaltem Wasser durchströmt werden. Ohne Zweifel lässt sich dieser Apparat ebenso gut auch als Verdampfer verwenden, in welchem Falle nur die zu kühlende Flüssigkeit in den Spiralen kreisen müsste, oder auch, wenn der Heizdampf durch die Spiralen geleitet wird, als stetig wirkender Concentrationsapparat. — Als

Verdampfer benutzt, hätte der Apparat ebenso wie der Welz'sche jedenfalls den Vorzug vor dem Windhausen'schen Apparate, dass die in geschlossenen Spiralen sich bewegende kalte Salzlösung nicht unter dem Einflusse der Luftverdünnung steht.

In der Aktienbrauerei zum Löwenbräu in München war i. J. 1883 eine Vacuumeismaschine (Windhausen) aufgestellt worden, für welche der Lieferant u. A. Folgendes garantirt hatte: 1. Die Eismaschine liefert stündlich 650 Kilogramm Eis; 2. Der Kohlenverbrauch beträgt für 50

Kilogramm. Eis 4 Kilogramm.; 3. Der Kühlwasserverbrauch beträgt für 50 Kilogramm. Eis 500 Liter; 4. Die Eismaschine beansprucht eine Betriebskraft von durchschnittlich 4 Pferdekraften. — Die Prüfung dieser Garantien liess die Brauerei von dem Bayerischen Dampfkessel-Ueberwachungsverein vornehmen; die Resultate sind in dem 15. Geschäftsbericht dieses Vereins veröffentlicht. Darnach ergaben sich folgende Zahlen:

1. Die Eismaschine lieferte stündlich an Eis 688 Kilogramm.
2. Der Gesamt-Kohlenverbrauch beträgt für 50 Kilogramm. Eis 8,36 „
wovon die Eismaschine direkt verbraucht 4,91 „
und indirekt zur Betriebskraft 3,45 „
3. Der Kühlwasserverbrauch beträgt für 50 Kilogramm. Eis . . . 816 Liter
4. Die Eismaschine beansprucht eine Betriebskraft von
durchschnittlich 7,85 Pferdekraft., durch Indicirung ermittelt,
„ 7,40 „ durch die Bremse gemessen.

Zu diesem Ergebniss ist zu bemerken, dass der Kohlenverbrauch in Folge der äusserst niedrigen Verdampfungsziffer, welche der Versuchskessel aus verschiedenen Gründen ergeben hat, ein sehr hoher geworden ist. Anstatt wie hier die 5fache kann man mit Saarkohle bei einer mittelguten Kesselanlage eine 7fache und im günstigsten Falle sogar eine 9fache Verdampfung erzielen. Unter dieser Voraussetzung beziffert sich:

	Verdampfungsziffer	
	7	9
der Kohlenverbrauch für 100 Kilogramm. Eis auf . . .	5,99	4,66 Kilogramm.
wovon die Eismaschine direkt verbraucht	3,52	2,74 „
und indirekt zur Betriebskraft	2,47	1,92 „

Ebenso mindert sich der Dampfverbrauch für 50 Kilogramm. Eis in erheblicher Weise, wenn die Dampfmaschine anstatt 19 nur 14 und im günstigsten Falle 9 Kilogramm. Dampf für die Stunde und indicirte Pferdekraft benöthigt und zwar von 26,14 auf 23,4 bzw. 20,5 Kilogramm. — Der Dampf, den die Eismaschine direkt verbraucht, wird hauptsächlich zur Erhitzung der durch den Eisprocess verdünnten Schwefelsäure verwendet, um diese wieder auf den anfänglichen bzw. nothwendigen Concentrationsgrad zu bringen; nur eine sehr geringe Dampfmenge wird benutzt, um die Eisblöcke aus ihren Formen loszulösen. Vernachlässigt man den letzteren Posten, so ergibt sich folgende Rechnung:

Die bei Beginn eines Versuches nach dem Absorptionskessel geförderte Schwefelsäure hatte eine Concentration von 61,9° Bé. und wog bei einer Temperatur von 8,5° 5 205 Kilogramm.

Nach beendigttem Processe, deren 2 während eines Versuches stattfanden, betrug die Concentration 52,2° Bé. und das Gewicht der Säure bei einer Temperatur von 24° 6 267 „
mithin betrug die aufgenommene Wasser- bezieh. Dampfmenge 1 062 „

Da nun die Concentration unter Vacuum bezieh. unter einem absoluten Drucke von 10 Millim. Quecksilber stattfindet, so beziffert sich die zur Verdampfung des absorbirten Wassers nöthige Wärmemenge auf $1062 \times 610 =$ 647 820 W.-E.

Da jedoch bei der Absorption des Wassers durch die Schwefelsäure nach der weiter unten folgenden Berechnung für 1 Kilogramm des Gemisches 25,3 W.-E. frei geworden und deshalb bei der Concentration wieder zuzuführen sind, so ist eine weitere Wärmemenge erforderlich von $6267 \times 25,3 = \dots\dots\dots 158\,555$ W.-E. mithin beträgt die zur Concentration nöthige Gesamtwärmemenge: $647\,820 + 158\,555 = \dots\dots\dots 806\,375$ „

Der zur Concentration angewendete Dampf enthält bei einer Spannung von 4,5 Atm. Ueberdruck eine Gesamtwärme von 654 W.-E., von welcher unter der Voraussetzung, dass der Dampf vollständig ausgenutzt wird und das Dampfwasser mit 100° abfließt, 554 W.-E. zur Concentration verfügbar sind.

Mithin sind rechnerisch zu der letzteren an Dampf erforderlich $806\,375 : 554 = 1455$ Kilogramm.

Da nun für diesen Zweck nach den Versuchen thatsächlich $4869 : 2 =$ rund 2435 Kilogramm Dampf angewendet wurden, so sind $2435 - 1455 = 980$ Kilogramm Dampf zu Verlust gegangen, und die Concentration arbeitete demnach mit einem Nutzwert von etwa 60 Proc., oder richtiger gesagt, von der zur Eisfabrikation direkt verwendeten Dampf- bezieh. Wärmemenge sind nur etwa 60 Proc. nutzbar gemacht worden, welches ungünstige Resultat hauptsächlich dem Dampfverluste durch den mangelhaft arbeitenden Dampfwaterableiter zuzuschreiben ist.

Zweifelloos lässt sich auch der direkte Dampfverbrauch der Vacuum-eismaschine durch bessere Einrichtung noch erheblich mindern, so dass man in günstigen Fällen mit 1 Kilogramm Dampf bis zu 3 Kilogramm Eis erzeugen kann, wobei der zur Betriebskraft erforderliche Dampf eingeschlossen ist. Die Lebensfähigkeit der Vacuumeismaschine wird jedoch hauptsächlich davon abhängen, dass es gelingt, die grossen Uebelstände zu beseitigen, welche aus der Berührung der Schwefelsäure mit den Metalltheilen der Maschine entspringen.

Es soll die Wärmemenge berechnet werden, welche frei wird, wenn 1 Kilogramm Schwefelsäure A vom spec. Gew. 1,753 . (81,7 Proc. SO_4H_2) auf 1 spec. Gew. von 1,563 $=$ (65,5 Proc. H_2SO_4) B verdünnt wird.

Aus 1 Kilogramm Säure A entstehen:

$$0,817 : 0,655 = 1,247 \text{ Kilogramm Säure B.}$$

Es werden demnach 1 Kilogramm Säure A 0,247 Kilogramm Wasser absorbirt.

Die Wärmeentwicklung bei der Verdünnung der Säure A auf B lässt sich darstellen als die Differenz der Wärmeentwickelungen, welche entstehen, wenn man Schwefelsäurehydrat einmal auf A und dann auf B verdünnt; der Ueberschuss der letzteren ist die gesuchte Wärmemenge. In Gewichten ausgedrückt ergibt dies:

$$\begin{array}{rcl} 1. & \dots\dots\dots 0,817 \text{ Grm. Schwefelsäure} + 0,183 \text{ Wasser} & = a \text{ W.-E.} \\ 2. & \dots\dots\dots 0,817 \text{ Grm. Schwefelsäure} + \begin{array}{l} 0,183 \\ 0,247 \end{array} & \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{ „ } = b \text{ W.-E.} \\ & & \underline{0,430} \end{array}$$

(b—a) ist die gesuchte Wärmemenge.

Um die von Thomson¹⁾ angegebene Formel und Tabelle anwenden zu können, hat man zunächst die oben angegebenen Mengen auf 1 Molekulargewicht $= 98$ Grm. Schwefelsäure zu beziehen und die Wassermengen ebenfalls in Vielfachen des Molekulargewichtes $= 18$ auszudrücken. Man erhält dann für 1.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1870 S. 499.

$$3. \quad (98 \text{ Grm.}) = \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{0,183 \times 98}{0,817 \times 18} = \text{H}_2\text{SO}_4; \\ \alpha = 1,219 \text{ H}_2\text{O} = a_1 \text{ W.-E.}$$

und für 2.

$$4. \quad \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{0,430 \times 98}{0,817 \times 18}; \alpha = 2,865 \text{ H}_2\text{O} = b_1 \text{ W.-E.}$$

hieraus berechnet sich nun unter Anwendung der von Thomson a. a. O. gegebenen Formel:

$$R \alpha = \frac{\alpha}{\alpha + 1,8615} 17\,994 \text{ W.-E.} \\ a_1 \text{ (für } \alpha = 1,219) = 7\,120 \text{ W.-E.} \\ b_1 \text{ (für } \alpha = 2,865) = 10\,907 \text{ „} \\ \text{Daraus } b_1 - a_1 = 3\,787 \text{ „}$$

Die Wärmeentwicklung auf 1 Mol. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98$ Grm. Schwefelsäurehydrat zwischen den angegebenen Verdünnungen beträgt demnach:
3787 W.-E.

Daraus ergibt sich auf 1 Kilogrm. mit 0,817 Kilogrm. Schwefelsäurehydrat eine Wärmeentwicklung von

$$3787 \times 0,817 : 98 = 3093,979 : 98 = 31,5 \text{ W.-E.}$$

Die Frage beantwortet sich somit dahin, dass bei der Verdünnung von 1 Kilogrm. Schwefelsäure A vom spec. Gew. 1,753 auf eine Säure B vom spec. Gew. 1,563 31,5 W.-E. entwickelt werden. Da hierbei 1,247 Kilogrm. Mischung entstehen, so ergibt sich die Wärmeentwicklung für 1 Kilogrm. Mischung $31,5 : 1,247 = 25,3 \text{ W.-E.}$

Bei der Vacuumeismaschine von J. Patten in New-York (*D. R. P. Nr. 32 692) wird auf einer von einem theilweisen Vacuum beeinflussten Oberfläche eine Wasserschicht durch Eintauchen oder mittels hin- und hergehender Behälter ausgebreitet und dadurch zum Gefrieren gebracht, indem dabei die Oberfläche des Wasservorrathes vor dem Zufrieren geschützt wird.

Nach E. Fixary in Paris (*D. R. P. Nr. 33 111) wird der Wasserdampf, welcher sich in der durch eine Eismaschine abzukühlenden Luft befindet, durch abwechselnde Unterbrechung der Expansion der Kühlflüssigkeit in zwei Abtheilungen eines Behälters zuerst in Form von Reif niedergeschlagen und dann wieder zum Schmelzen gebracht und getrennt von der wasserfreien abgekühlten Luft abgeleitet. Schiffe, welche die Tropen befahren, können auf diese Weise nebenbei Süsswasser gewinnen.

A. Neubecker in Offenbach (*D. R. P. Nr. 33 170) beschreibt einen Kühlapparat für Eismaschinen.

Die von R. Pictet in Genf (*D. R. P. Nr. 33 733) für Eismaschinen empfohlene Verdunstungsflüssigkeit wird durch gemeinschaftliche Compression von Kohlensäure und Schwefligsäure dargestellt, wozu weniger Kraft erforderlich ist als zur Compression der beiden Gase für sich, weil die Lösungs- oder Absorptionsfähigkeit der Schwefligsäure für Kohlensäure mit der Temperatur zunimmt. Die Dampfspannung dieser Flüssigkeit, genannt „Pictet-Flüssigkeit“, ist bei niederen Temperaturen verhältnissmässig hoch, bei hohen Temperaturen

verhältnissmässig schwach, was gerade von einer Flüssigkeit für Kältemaschinen gefordert werden muss. Der Nutzwert soll denjenigen der reinen Schwefligsäure um etwa 50 Proc. übertreffen ¹⁾.

C. Vincent ²⁾ gibt folgende Zahlen (vgl. S. 331):

Verbindungen	Kritische Temperatur T	Siede- temperatur t	T—t
Salzsäure . . .	51,5°	— 35°	86,5°
Methylchlorid .	141,5°	— 23,7°	165,2°
Aethylchlorid .	182,5°	— 12,5°	195,0°
Ammoniak . . .	131°	— 38,5°	169,5°
Monomethylamin	155°	— 2°	157°
Dimethylamin .	163°	+ 8°	155°
Trimethylamin .	160,5°	+ 9,3°	151,2°

1) Vgl. Compt. rend. 100 S. 329.

2) Compt. rend. 101 S. 427.

VI. Gruppe.

Chemische Technologie der Faserstoffe.

Thierische Faserstoffe.

W. Chludsky 1) hat den Feuchtigkeitsgehalt sowie die Menge der im Wasser und im Schwefelkohlenstoff löslichen Bestandtheile der Durchschnittsproben von Vliessen verschiedener Schafarten bestimmt:

Race und Charakteristik des Musters	Feuchtigkeit	Verlust im Wasser	Verlust in Schwefelkohlenstoff	Reine Wollsubstanz
	P r o c e n t			
Merino-Schafe.				
Negretti-Bock aus Konska-Wola	15,42	47,28	21,61	15,69
" " " " "	14,48	40,77	24,53	20,22
" " " " "	14,74	44,23	24,21	16,82
" " " " "	10,15	48,21	19,49	22,15
" " " " "	11,72	54,73	13,33	20,22
Negretti-Schaf " " "	11,81	44,54	26,10	17,55
" " " " "	10,96	51,39	13,39	24,26
Merino, Australisches	13,23	33,57	13,24	39,96
Rambouillet-Bock, Karlower Schafstall	11,45	46,95	14,83	26,77
Southdown'sche Schafe.				
Von einem Bocke aus Polen	8,18	62,41	4,61	24,30
" " " " "	10,63	51,53	8,83	29,01
" " " " "	10,62	58,03	6,39	24,96
" " " " "	13,12	57,64	4,06	25,18
Von einem Bocke aus England	11,90	39,21	9,73	39,16
Oxfordshiredown'sche Schafe.				
Von einem Bocke aus Polen	10,86	41,27	4,83	43,04
" " " " "	12,9	37,59	5,02	44,49
" " " " "	11,46	45,37	5,49	37,78

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 32 S. *115.

behufs Wiedererwärmung durch das zweite Heizsystem *h* und die Leitung *i* hindurch wieder nach *a* gedrückt wird. Die um den Ofen *b* herumführende Rohrleitung *o* gestattet auch die Ausschaltung des zweiten Heizsystems *h* und somit des ganzen Ofens *b*, für den Fall, dass eine Wiedererwärmung der aus der Kammer *a* kommenden Gase nicht beabsichtigt wird.

Nach C. H. Löbner¹⁾ muss die zum Bleichen mit Wasserstoffsperoxyd bestimmte Wolle rein gewaschen sein. Verdünnt man das käufliche Wasserstoffsperoxyd mit 10 Th. Wasser, so genügt ein Aufenthalt der Wolle von 30 bis 40 Minuten im Bleichbade. Die Wolle muss genügend Spielraum in der Kufe haben, um leicht bewegt werden zu können, da dies den Bleichprocess beschleunigt. Bei 15facher Verdünnung muss man die Wolle etwas länger, etwa 1 Stunde im Bade verweilen lassen. Die dem Bleichbade entnommene Wolle setzt an der Luft, so lange sie noch feucht ist, den Bleichprocess fort und empfiehlt es sich deshalb, dieselbe nicht zu schnell abzutrocknen. Wo es die Einrichtung zulässt, trockne man im Freien unter Einwirkung der Sonne, dann erhält man das schönste Ergebniss. Zu grosse Hitze im Trockenraume ist besser zu vermeiden. Arbeitet man mit verdünntem Bleichwasser, so kann man die geringe Menge Indigocarmin, welche zur Erzeugung eines reinen Weiss nothwendig ist, dem Bleichbade unmittelbar hinzufügen. Verwendet man dagegen concentrirtes Bleichwasser, so muss man auf einem besonderen Bade abtönen, weil jenes sehr bald auch den Indigo entfärbt. Ohne Indigo aber erhält man auch mittels Wasserstoffsperoxyd kein wirkliches Weiss auf Wolle, weil gebleichte Schafwolle noch nicht weiss ist. Bei stark gelben Wollen thut man gut, dem Bade noch einige Tropfen aufgelöstes Methylviolett hinzuzufügen; man verhütet dadurch, dass das Weiss einen grünlichen Stich bekommt.

Zum Fetten der Wolle ist mehrfach Mineralöl empfohlen und suchen A. Engelhardt und H. A. Flebbe²⁾ die sonderbare Behauptung zu verbreiten, Mineralöl sei verseifbar, was selbstverständlich nicht der Fall ist³⁾.

Pflanzenfasern.

Nach den Untersuchungen von R. Kayer⁴⁾ bestehen die alten Byssusgewebe nicht aus Leinen- oder Baumwollfasern, sondern stammen von einer Urticacee, wahrscheinlich von *Urtica nivea*.

Nach einer Mittheilung von H. Danzer⁵⁾ soll Subers in Mâcon im Staate Georgia, Nordamerika, durch Kreuzung des in Florida wild wachsenden Baumwollstrauches mit der daselbst vorkommenden gemeinen

1) Deutsches Wollengewerbe 1885 S. 485.

2) Deutsches Wollengewerbe 1885 S. 1285.

3) Centralbl. f. d. Textilindustrie 1885 S. 277 u. 963.

4) Kunst u. Gewerbe 1885 S. 207.

5) Génie civ. 8 S. 159.

Ockererbse (*ochre commune*, wie *D a n z e r* schreibt, dann allerdings eine unmögliche Kreuzung) eine Bastardpflanze gezüchtet haben, mit Blättern der ersteren und mit dem Stengel der letzteren Pflanze. Blüthe und Frucht des neuen Gewächses erinnern jedoch in nichts an die sie zeugenden Pflanzen. Der Stengel der *S u b e r s*'schen Baumwollpflanze trägt nur eine grosse, schöne, der *Magnolia* ähnliche Blüthe und wechselt die Farbe derselben bis zur Reife wie bei der gewöhnlichen Baumwollblüthe; vor dem Verblühen ist die ursprünglich weisse Blüthe brennend roth. Die Blüthe hinterlässt einen ziemlich grossen Kopf, aus welchem sich nach etwa 10 Tagen eine Kapsel so gross wie die der gewöhnlichen Baumwolle bildet. Diese Kapsel wächst aber fort und soll die Grösse einer Cocosnuss erreichen, welche aufbricht und voll von schönen weissen Fasern ist. Die Kapsel ist dann auch zu pflücken. Nicht nur die Grösse der neuen Frucht, welche eine wesentliche Ersparniss an Handarbeit bei der Ernte ergeben würde, sondern auch der Umstand müsste der neuen Pflanze eine grosse Bedeutung sichern, dass die 7 oder 8 Samenkörner am Boden der Kapsel beisammen sitzen — und nicht vertheilt, wie gewöhnlich —, was die Kosten der Reinigung (des Entkörnens, des sogen. Egreniren) erheblich vermindern würde (?).

Die *Compagnie générale de fibres Cosmos* in Brüssel (Oesterr. P. v. 24. Juli 1883) will Flachs und andere Pflanzenfasern zunächst mit Ammoniakgas, alkalischen Laugen, Erdalkalien, sowie Schwefel- und Schwefelwasserstoffverbindungen der Alkalien und Erdalkalien kochen. Die Pflanzentheile werden dann ausgewaschen und schliesslich mit Alkalien, Glycerin, Oelsäure, Glykose, Schwefelsäure, Schwefligsäure und Essigsäure behandelt. Für 100 Kilogr. Flachs werden z. B. 2 Kubikmeter Wasser mit 2 Kilogr. Kalihydrat als erste Lösung verwendet. Geschieht die Behandlung in offenen Kufen, so wird die Flüssigkeit durch 2 Stunden im Sieden erhalten. Als zweite Lösung dient eine Lauge von ölsauerm Natron. — Für 500 Kilogr. Ramiefaser (*Boehmeria utilis*) werden 15 Kilogr. Schwefelblüthen und 40 Kilogr. Aetznatron in 250 Liter Wasser als erste Lösung verwendet; die Dampfspannung in den Kesseln beträgt 2 Atm. 15 Kilogr. Glycerin, 30 Kilogr. Aetzkali, 5 Kilogr. Glykose und 40 Kilogr. Oelsäure in 2500 Liter Wasser dienen als zweite Lösung, wobei eine Dampfspannung in den Kesseln von 4 Atm. erforderlich ist. — Für Flachs kann auch dünne Kalkmilch mit Schwefelblüthen in geschlossenen, die Flachsstengel enthaltenden Kesseln erhitzt werden, so dass eine Bildung von Schwefelcalcium und Calciumsulphydrat stattfindet. Ammoniakgas findet nur zur Behandlung sehr feiner Fasern Anwendung.

Seit mehreren Jahren wird von *Sisal*, dem Seehafen von *Yutacan* am Golfe von Mexiko, der Bast der grossen amerikanischen *Agave* oder *Aloë* unter dem Namen *Sisal* eingeführt, welcher eine dem *Manilahanfe* ausserordentlich ähnliche Faser liefert und die vielfach dem letzteren bei der Herstellung von Seilen u. s. w. beigemengt wird, da sie billiger ist als dieser. Die *Sisalfaser* soll aber nur etwa halb so fest sein als

Manilahanf und auch den Witterungseinflüssen weniger widerstehen. Nach einer Angabe ¹⁾ kann man Beimengungen von Sisal im Manilahanf dadurch nachweisen, dass man einen Theil des betreffenden Taues aufasert und dann verbrennt. Reiner Manilahanf hinterlässt eine dunkle, grauschwarze Asche, reiner Sisal dagegen einen hellen, weisslich grauen Rückstand; bei dem Gemenge beider hat man daher beide Farben in einer Art neben einander, welche im Aussehen an einen grau werdenden schwarzen Bart erinnert.

Apparate zur Untersuchung der Festigkeit von Geweben wurden angegeben von H. Arnoldi in Barmen (*D. R. P. Nr. 31 891), — F. A. Schöpfleuthner ²⁾ und Chevefy ³⁾.

Die Reinigung der Wäsche wird nach M. Ballo ⁴⁾ vortheilhaft mit Hülfe des Hygrothermanten (S. 795) ausgeführt. Das Princip der Wäschereinigung besteht darin, dass man die verunreinigenden Stoffe in Lösung bringt und die so entstandene, an der Faser haftende Lösung entfernt. Die Entfernung der entstandenen Schmutzlösung, welche zunächst in concentrirtem Zustande an der Oberfläche der Faser haftet, besteht in der Vertheilung derselben in der gesammten Menge des angewendeten Lösungsmittels. Durch Erneuerung und schliesslichen Ersatz des Lösungsmittels mit reinem Wasser wird ein hinlänglicher Grad der Verdünnung herbeigeführt, um die Wäsche für unsere Sinne als rein erscheinen zu lassen. — Zum ersteren Zwecke benutzt man bekanntlich chemisch wirkende (alkalisch reagirende Stoffe), oder einfach mechanisch lösende Mittel (Benzol). In beiden Fällen entstehen an der Oberfläche der Faser Schmutzlösungen, welche mit Hülfe mechanischer Mittel im Gesamtlösungsmittel vertheilt werden müssen, um dem Reagens neue Angriffspunkte zu erschliessen. Dieses mechanische Mittel ist die Bewegung, welche in vorliegendem Falle nur auf zweierlei Art zur Verwendung gelangt und zwar: es wird entweder die Wäsche in Bewegung gebracht, während das Lösungsmittel selbst unmittelbar nicht bewegt werden soll, oder es wird umgekehrt das Lösungsmittel unmittelbar bewegt, während die Wäsche ruht, das sogen. Sechtelprincip. Ueberblickt man die bisher in Anwendung gebrachten Wäschereinigungsverfahren, so fällt sofort auf, dass die meisten auf dem ersteren Principe beruhen: Die Wäsche wird im Lösungsmittel mit der Hand oder mechanisch hin und her geschleudert, gerieben, gewunden. Selbst die auf der Londoner hygienischen Ausstellung im vorigen Jahre ausgestellten Apparate huldigen diesem Grundsatz, trotzdem es allgemein anerkannt ist, dass die Faser unter solcher Misshandlung mehr leidet, als während der Erfüllung ihrer Bestimmung, dem Tragen. Und trotz Allem führt dieses Verfahren nicht zum Ziele. Während der mechanischen Behandlung wird sowohl im Grossen, als auch im Kleinen stets die Wärme als Hilfs-

1) Iron 26 S. 343.

2) Dingl. polyt. Journ. 257 S. *277.

3) Rev. industr. 1884 S. 314; Dingl. polyt. Journ. 256 S. *310.

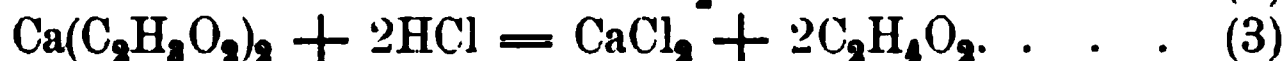
4) Dingl. polyt. Journ. 257 S. *205.

mittel benutzt, welche gewiss nicht nur in Folge der Temperaturerhöhung, als vielmehr in Folge der entstehenden Strömungen günstig wirkt. — Das zweite Princip (Bewegung des Lösungsmittels bei ruhender Wäsche) finden wir zuerst beim alten Sechtelverfahren praktisch verwerthet. Unsere Vorfahren, denen Raum, Zeit und billige Arbeitskräfte in genügendem Maassstabe zur Verfügung standen, hielten dieses Verfahren mit Recht in hohen Ehren. Allein dasselbe ist zu kostspielig und zeitraubend, um an seine Verwendung in der alten Form heutigen Tages auch nur denken zu dürfen. Selbst der auf diese Art selbstthätig wirkende Katarakttopf, welcher vorzüglich in Amerika sich einer grossen Verbreitung erfreute, konnte dem Principe keine Geltung verschaffen, weil in grösseren Haushaltungen derselbe eine ungewöhnliche Grösse erhalten musste. Ein so grosser Metallkessel besitzt eine zu grosse Heizfläche, arbeitet so langsam, dass damit nicht nur unverhältnissmässig viel Zeit, sondern auch dementsprechend mehr Brennstoff und Wartung nothwendig wurde. Um den Kessel billiger zu machen, wurde er aus verzinnemten Bleche hergestellt, allein ein neues Uebel entsteht hieraus: die geringsten schadhafte Stellen bringen Rostflecke hervor. Es ist anzunehmen, dass die Zukunft jenem Reinigungsverfahren gehört, welches auf dem Sechtelprincipe beruht und seinen Zweck möglichst billig und vollkommen erreicht. Die mechanische Behandlung der Faser muss gänzlich vermieden, oder auf das geringste Maass herabgezogen werden; die Erhitzung muss hinlänglich andauern, um nicht allein eine möglichst vollständige Lösung des Schmutzes zu ermöglichen, sondern auch um alle Organismen sicher zu tödten, unter welchen die Bakterien in gewissen Entwicklungsstufen bekanntlich der Hitze lange Zeit hindurch zu widerstehen vermögen. — Der hierfür bestimmte Hygrothermant (D. R. P. Nr. 31 549) unterscheidet sich vom Wienerhitzer (S. 795) nur im Fehlen des Pipenhahnes, weil die Pipe eingetrieben werden kann, so lange der Kübel leer, und darin, dass das Heizrohr aus hart gelöthetem Kupfer besteht und unmittelbar vom Feuer bespült wird. Packt man die Wäsche auf den durchlöcherten Boden des Holzkübels, hindert sie am Aufsteigen durch oben angebrachte Querhölzer, füllt den Kübel voll mit Lauge, Seifenwasser o. dgl., so dass die Wäsche ganz damit bedeckt wird, und heizt nun, so wird die Wäsche, bis die Temperatur nahe am Siedepunkte angelangt, tausendfach durchgesechelt. Lässt man dann das Ganze (am besten über Nacht) erkalten, so entstehen neue Strömungen, indem die an den Seiten und an der Oberfläche zunächst abgekühlte Flüssigkeit nach unten sinkt und an ihre Stelle die warme tritt: der Sechtelungsprocess wiederholt sich aufs Neue tausendfältig. In vielen Haushaltungen, in denen dieser Apparat schon eingeführt wurde, hat sich nun folgendes Waschverfahren am zweckmässigsten erwiesen: Die Wäsche wird, zweckmässig sortirt, in mit Aschenlauge, Soda oder einem anderen anerkannt guten Waschpulver versetztem Wasser eingeweicht und einmal an besonders stark beschmutzten Stellen mit Seife durchgewaschen, wieder gut eingeseift und in den Kübel eingepackt. Man

giesst nun so viel Lauge oder Seifenwasser hinzu, dass die Wäsche vollständig bedeckt ist, und heizt. Ist die Wäsche genügend lange der Erhitzung ausgesetzt gewesen, so nimmt man sie heraus, spült sie mehrmals, ohne zu winden oder wringen, in reinem Wasser aus und nur nach dem Bläuen windet man auf irgend eine Weise (am besten mechanisch mit einer Wringmaschine oder Schleuder) genügend zum Trocknen. Für gewöhnliche Wäsche genügen 3 Stunden Erhitzung; doch ist es am besten, wenn man die Wäsche gegen Abend einlegt, genügend stark erhitzt und dann die Nacht über, ohne weiter zu feuern, im Dunste lässt. An Zeit ist bei diesem Verfahren kaum ein Gewinn; allein die Ersparniss an Arbeit ist so bedeutend, dass die Wäsche in etwas grösseren Haushaltungen ganz gut ohne empfindlichere Unterbrechung der gewöhnlichen Hausordnung mit vollkommen zufriedenstellendem Erfolge besorgt werden kann.

Bleicherei, Färberei und Zeugdruck.

Um die Wirkung der Chlorkalklösungen zu verstärken, empfiehlt G. Lunge in Zürich (D. R. P. Nr. 31 741) einen Zusatz von Essigsäure oder Ameisensäure. Dabei kommt der Preis der Essigsäure nicht in Betracht, da nur eine geringe Menge derselben erforderlich ist. Zuerst entsteht nämlich aus Essigsäure und Chlorkalk freie unterchlorige Säure und essigsaurer Kalk; beim Bleichprocesse gibt die erstere ihren Sauerstoff ab und wird zu Salzsäure umgewandelt, welche sich sofort mit dem essigsauen Kalk zu Chlorcalcium und freier Essigsäure umsetzt; letztere wirkt von Neuem auf Chlorkalk:



Die nach Gleichung (2) entstehende Salzsäure ist nie in freiem Zustande vorhanden, da sie nach Gleichung (3) sofort auf den essigsauen Kalk wirkt. Dies ist sehr wichtig, weil die Salzsäure die Fasern bei längerer Berührung angreift, während Essigsäure völlig unschädlich ist. Da keine unlöslichen Kalksalze vorhanden sind, so kann die Behandlung mit Säuren nach dem Bleichen ganz fortfallen; hierdurch wird nicht nur die Säure und das nochmalige Waschen der Stoffe erspart, sondern auch der Gefahr vorgebeugt, welche namentlich bei dickeren Zeugen eintritt, dass die Säure nicht vollständig ausgewaschen wird. Die übrig bleibenden Spuren concentriren sich dann beim Trocknen und greifen das Zeug an, sind auch bei manchen Färbearbeiten nachtheilig. — Die Säure kann in verschiedener Weise verwendet werden, z. B. indem man der Chlorkalklösung von vornherein einen kleinen Zusatz davon gibt, oder indem man am Schlusse der gewöhnlichen Behandlung mit Chlorkalk ohne Waschen durch Wasser gehen lässt, welches ganz wenig Essigsäure enthält, oder indem man die Stoffe in mit ganz wenig Essigsäure angesäuertes Wasser bringt und ganz allmählich Chlorkalklösung unter fortwähren-

der Bewegung einfließen lässt. — Wenn die zu bleichenden Stoffe von dem vorhergehenden Bäuchen noch etwas Alkali enthalten, oder wenn das Wasser sehr hart ist, oder die Auflösung des Chlorkalkes erhebliche Mengen von Aetzkalk enthält und in ähnlichen Fällen würden nicht unbedeutende Mengen von Essigsäure zur Neutralisation der Basen verbraucht werden, ehe unterchlorige Säure in Freiheit gesetzt werden kann. In diesen Fällen kann man an Essigsäure sparen, indem man einen Theil derselben durch Salzsäure oder Schwefelsäure ersetzt, darf aber immer nur so weit damit gehen, dass nie freie Mineralsäure, sondern immer nur freie Essigsäure vorhanden ist. Dies ist in der Praxis einfach dadurch zu erreichen, dass man die Reaction stets nur schwach sauer gegen Lackmuspapier hält (vgl. S. 258).

Nach G. Lunge (D. R. P. Nr. 34 436) gelingt ferner die Entfernung der letzten Bleichmittelreste aus Faserstoffen durch Wasserstoffsuperoxyd. Beim Bleichen mit Chlorkalk gibt das Wasserstoffsuperoxyd seinen wirksamen Sauerstoff zusammen mit demjenigen der Unterchlorigsäure ab, wodurch letztere bezieh. ihre Salze zerstört werden. Das Wasserstoffsuperoxyd kann also als „Antichlor“ in der Bleicherei von Pflanzenfasern oder Papierstoff dienen, um die Haltbarkeit der gebleichten Stoffe zu erhöhen und den Bleichgeruch zu entfernen, ohne dass die bekannten Nachtheile anderer Antichlore, z. B. des Natriumthiosulfates, auftreten. — Andererseits kann das Wasserstoffsuperoxyd dazu dienen, um die nach dem Schwefeln der Wolle und Seide hartnäckig in der Faser zurückgehaltene und durch kein Waschen zu beseitigende Schwefligsäure durch Oxydation zu entfernen. Bei dem gewöhnlichen Verfahren geht die Schwefligsäure, welche vielleicht in chemischer Verbindung mit einem Bestandtheile der thierischen Faser steht, nur ganz allmählich durch Abdunsten oder Oxydation fort, wobei ein Nachgilben der gebleichten Faser eintritt; ihr Vorhandensein in der Faser ist auch für viele Färbearbeiten sehr störend und erschwert z. B. die Verbindung von weisser Seide oder Wolle mit Silberfäden, welche sich bald schwärzen. Wenn man dagegen die geschwefelte Seide oder Wolle nach dem Waschen mit einer äusserst verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd behandelt, so wird die an die Faser gebundene Schwefligsäure sofort in Schwefelsäure übergeführt, welche man durch weiteres Waschen vollständig entfernen kann. Ein kleiner Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd ist natürlich ganz unschädlich und kann die Bleiche nur befördern.

J. B. Thompson und J. P. Rickman in New-Cross (D. R. P. Nr. 30 830) (vgl. J. 1884. 1130) haben gefunden, dass das Bleichen von pflanzlichen Faserstoffen auch dadurch erreicht werden kann, dass man dieselben abwechselnd mit einer dünnen Chlorkalklösung tränkt und dann der Einwirkung eines Gemenges aus atmosphärischer Luft und ihrem gewöhnlichen oder grösseren Kohlensäuregehalte aussetzt. Dies kann auch in offenen Behältern ausgeführt werden. — J. B. Thompson und J. P. Rickman (D. R. P. Nr. 32 704) wollen

ferner pflanzliche Faserstoffe mit Thonerdehydrat und Soda oder mit Kaolin und Aetznatron behandeln. Nachdem die Thonerde in Wasser zu einem dünnen Breie gekocht worden, wird dieselbe sammt dem Alkali oder dem Alkalicarbonate dem Wasser in dem Wasserbehälter einer Cylinderwaschmaschine zugesetzt, so dass sie sich gleichmässig auf das ganze Bleichgut vertheilt. Alsdann lässt man das Bleichgut durch die Maschine laufen, wobei jedoch der übliche Druck der Rollen verringert wird, damit nicht zu viel von der zerriebenen Thonerde ausgequetscht wird. Nach 5 bis 6stündigem Kochen wird das Bleichgut gründlich gewaschen und ist dasselbe dann fertig für die Behandlung mit Chlorkalk in Verbindung mit Kohlensäure.

Um Leinen und Jute zu bleichen, sollen die Stoffe nach C. A. Martin in Wildenfels (D. R. P. Nr. 31 413) zuerst in einer aus Soda und Terpentinöl bestehenden Lauge und dann einige Male mit einer Soda und Benzin haltenden Lauge gekocht werden. Nach jeder Kochung sind die Stoffe in einem mit schwefelsaurer Thonerde versetzten Chlorbade und in einem schwach sauren Wasserbade zu behandeln. — Nach einem fernerem Vorschlage soll in der ersten Lauge statt Terpentinöl Natronsalpeter verwendet werden (D. R. P. Nr. 32 285).

E. Hermite in Rouen (*D. R. P. Nr. 30 790 u. 32 103) will zur Herstellung von Bleichflüssigkeiten Lösungen von Chlornatrium oder Chlorkalium in Gegenwart eines Metalles mittels Elektrizität zerlegen. Zur Herstellung des zum Bleichen von Faserstoffen verwendeten Chlorbleies sind in einem 2 Meter tiefen, 1,4 Meter breiten und 1,5 Meter langen Behälter Rahmen *n* (Fig. 283 und 284) aufgestellt, an deren Schenkel dünnere Rahmen *b* angeschraubt werden, welche Pergament-

Fig. 284.

Fig. 283.

papierbogen *a* tragen. Am oberen Rande der in dem Rahmen *n* verschiebbaren Elektrodenplatte *C* ist eine Eisenstange *c* angeschraubt, deren Enden auf der einen Seite auf einer Kupferstange *e* und auf der anderen Seite auf einer gut isolirten Holzstange *f* aufruhcn. Zwischen den Rahmen *n* sind die positiven Elektrodenplatten *D* eingeschaltet, welche auf die nämliche Weise wie die negativen Elektrodenplatten *C*

durch eine Kupferstange *k* mit einander verbunden sind. Die auf diese Weise gebildeten Zellen sind mit Ablasshähnen versehen, welche durch die Wand des Behälters gehen und zum Entleeren dienen. — Mit der erhaltenen Lösung von Chlorblei werden nun die zu bleichenden Faserstoffe getränkt; dann wird Chlor durch Zerlegen der Chlorbleilösung mittels des elektrischen Stromes entwickelt. — In der Bleichkufe *A* (Fig. 285), welche mit Seesalzlösung gefüllt wird, liegt auf dem Boden die negative Elektrode *b*. Die unten durch Pergamentpapier *a* geschlossene innere Kufe *B* enthält die positive Elektrode *c* und die zu bleichenden Faserstoffe, welche in alkalisches oder gesäuertes Wasser eingesenkt sind und auf einer gelochten Platte *d* von gebranntem Thone ruhen. Durch diesen Apparat wird, wie *Hermite* behauptet, die Vermischung des zu bleichenden Faserstoffes mit dem angewendeten Chlor unmöglich gemacht. Befindet sich gesäuertes Wasser in dem Behälter *B*, so erhält man durch das Bleichverfahren Chlorwasser; wird aber alkalisches Wasser eingefüllt, so erhält man ein unterchlorigsaures alkalisches Salz.

Einfacher ist der ältere Vorschlag von *A. Lidoff* und *W. Tichomiroff*¹⁾, unmittelbar concentrirte Salzlösungen der Elektrolyse zu unterwerfen, wobei sich freies Chlor, unterchlorigsaure und chlorsaure Salze bilden, welche vortheilhaft zum Bleichen verwendet werden (vgl. J. 1882. 380).

Nach *L. Naudin*²⁾ werden die zu bleichenden Stoffe in einen Behälter *C* (Fig. 286) gepackt. Die in dem geschlossenen Behälter *A* durch die mit einer Dynamomaschine *M* verbundenen Elektroden *a* und *e*

Fig. 285.

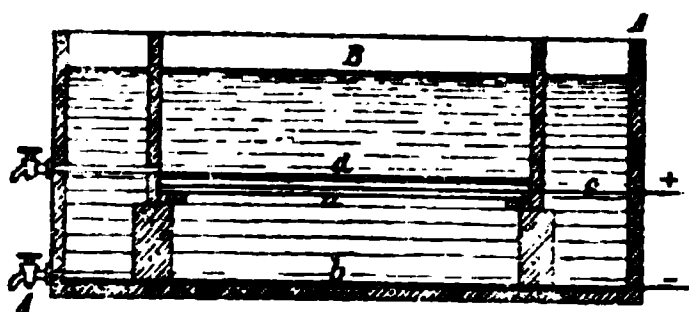
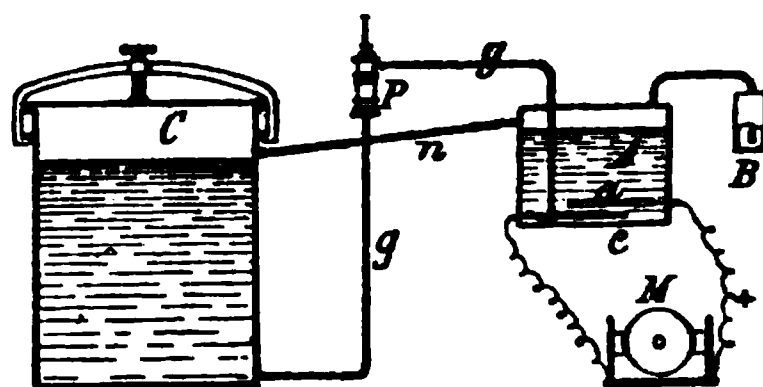


Fig. 286.



theilweise in Hypochlorit übergeführte Kochsalzlösung fließt durch Rohr *n* auf die Stoffe, während die erschöpfte Bleichflüssigkeit mittels Pumpe *P* durch Rohr *g* zur Wiederanreicherung den Elektroden zugeführt wird. Etwa entweichendes Chlor wird in *B* durch eine Alkalilösung gebunden. Das Verfahren ist jedenfalls des Versuches werth.

C. F. Cross und *J. P. Rickman* (Engl. P. 1885. Nr. 13 678) wollen die zu bleichenden Fasern abwechselnd mit Alkalilauge und Chlor behandeln.

1) Le blanchiment électrique (Moskau 1883).

2) Génie civ. 3 S. 367.

Zum Bleichen von Stroh weicht es E. Rzehak¹⁾ zuerst im lauwarmen Wasser ein und lässt 6 bis 8 Stunden liegen, bringt es dann in ein 30 bis 36° warmes, schwach alkalisches Bad von 1 bis 2° B., am besten ein Seifenbad, spült und legt es in ein kaltes Bad, welches 115 bis 120 Grm. Kaliumpermanganat auf 10 Kilogramm Stroh enthält. Dann wird wieder mit kaltem Wasser begossen und in eine verdünnte Lösung von unterschwefligsaurem Natron gebracht, welche man kurz vor dem Einbringen des Strohes mit Salzsäure versetzt. Man nimmt gewöhnlich auf 120 Grm. Permanganat 750 Grm. Thiosulfat und 1 Kilogramm Salzsäure, lässt 10 bis 12 Stunden liegen, wobei das Holzgefäß gut zugedeckt bleibt. Nach der Bleiche muss tüchtig in reinem Wasser gespült werden.

Zur Herstellung von Glanzstärke schmilzt W. Zwick in Neumühle-Albersweiler (D. R. P. Nr. 29 975) 1 Kilogramm Wachs und 1 Kilogramm Stearin, setzt einige Tropfen eines wohlriechenden Oeles hinzu, dann 250 Grm. einer 10gradigen Natronlauge. Man erhitzt das Gemenge, bis es dünnflüssig ist, verdünnt mit 20 Liter heissem Wasser, mischt dann etwa 100 Kilogramm halbfeuchte Stärke hinzu und trocknet in bekannter Weise.

Apparate. Die früher (vgl. J. 1884. 1109) beschriebenen Apparate, in welchen die zu färbenden, zu bleichenden oder zu waschenden Faserstoffe in zusammengepresster oder gespannter Lage dem kreisenden Flüssigkeitsstrom ausgesetzt werden, haben sich rasch in die Praxis eingeführt und weitere Ausbildungen erfahren.

O. Fischer in Göppersdorf (*D. R. P. Nr. 29 702 u. 31 755) verwendet zum Bleichen und Färben eine Schleuder. In das Innere durch Streben *b* gestützte Sieb *A* (Fig. 287 S. 970) reichen die zwei zusammen aus einer Zuleitung gespeisten Rohre *D*, welche beide einen durch Ausbiegung der Wandung zugeschärften Schlitz besitzen, durch den die Flüssigkeit in der ganzen Höhe gleichmässig austritt. Zum Reinigen der Schlitz sind kleine, an den Stangen *E* befestigte Schieber *m* vorhanden und kann dadurch ein Ausstossen von Schmutz aus den Schlitz auch während des Betriebes der Maschine stattfinden. Weiter sind die Rohre *D* unten durch mit Löchern versehene Muttern verschlossen, so dass sich am Boden der Rohre nicht so gut Schmutz ansetzen kann, oder solcher sich doch leicht durch Abschrauben der Muttern entfernen lässt. Derselbe benutzt die so eingerichteten Schleudermaschinen hauptsächlich zum Bleichen und Bläuen von Kötzen (Cops) und erzielt dabei ein gutes gleichmässiges Produkt. Wichtig bei der Benutzung der Schleudertrommel zum Bleichen und Färben ist noch, wie sich herausgestellt hat, dass man dieselbe abwechselnd nach rechts und links umlaufen lässt.

J. O. Obermaier in Lambrecht (*D. R. P. Nr. 33 562) beschreibt ebenfalls einen Schleuderapparat für entsprechende Zwecke²⁾.

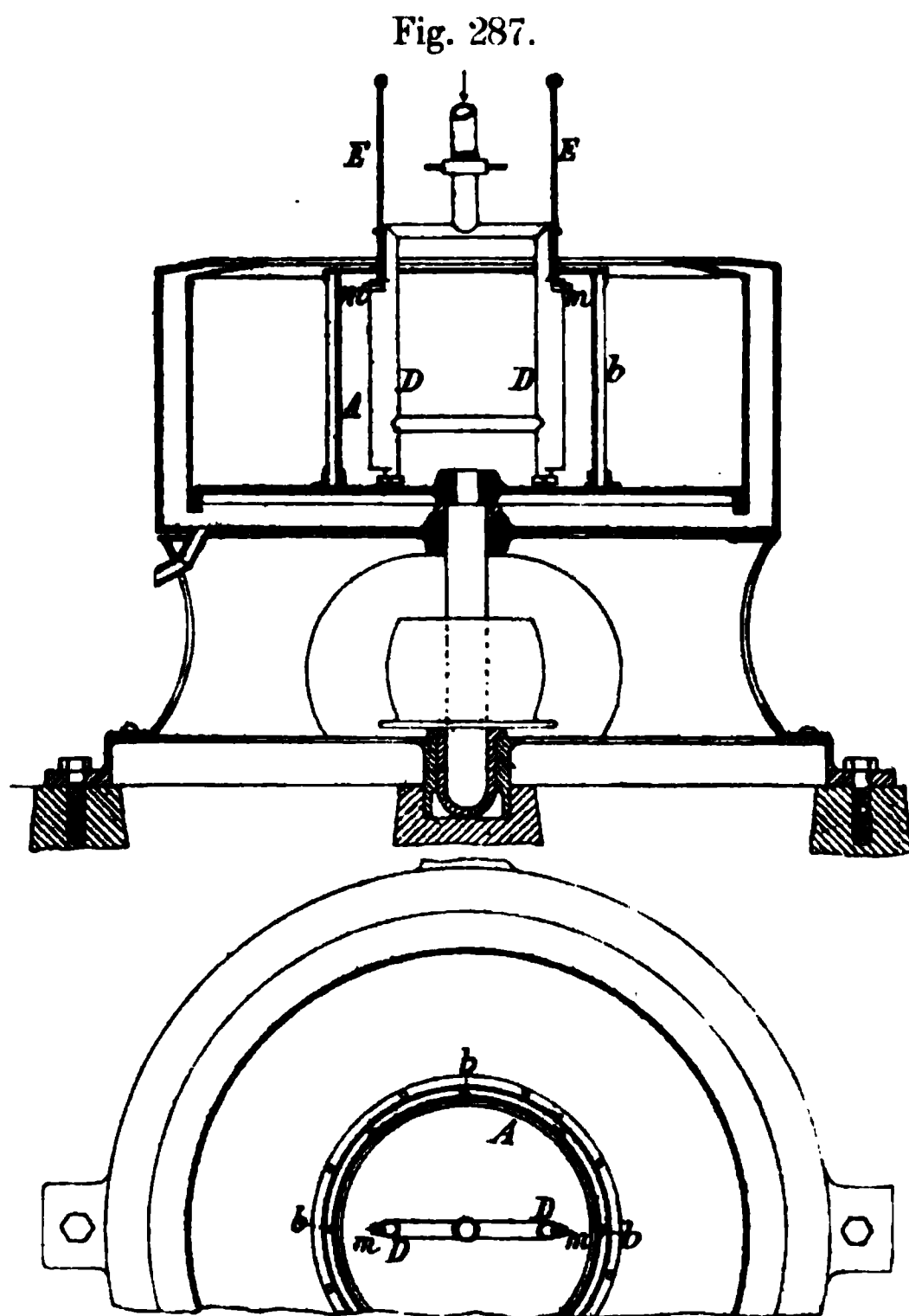
1) Dingl. polyt. Journ. 258 S. 380.

2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 259 S. *18.

Zur Ausführung des Rummelin'schen Verfahrens zum Färben von Bändern und Gespinnsten aus Wolle hat J. Stolz¹⁾ in Roubaix (*D. R. P. Nr. 29 089) zwei neue Haspelconstructionen angegeben, um die Fasern in gespannter Lage durch die Farbflüssigkeit zu führen.

Zum gleichmässigen Durchtränken der Garnsträhne mit Farbeflüssigkeit, Beize, Oellauge, Schlichte o. dgl. werden in den Garnfärbereien, namentlich bei der Indigo- und Türkischrothfärberei, sogen. Passirmaschinen (oder Durchziehmaschinen)

benutzt, deren allgemeine Einrichtung durch Fig. 288 (S. 971) veranschaulicht ist und deren verschiedene Arbeitsvorgänge selbstthätig auf einander folgen: Zunächst wird die an der Achse *H* senkrecht zu derselben gelagerte Rolle *A* gegen die Rolle *B* geschoben, damit ein Arbeiter die zu behandelnden Garnsträhne leicht über beide Rollen *A* und *B* hängen kann. Die auf dem Gewichtshebel *D* gelagerte Quetschwalze *C* presst nun gegen die Rolle *B*, der Hebel *E*, welcher über der Rolle *B* steht, senkt sich in die gezeichnete Lage und zieht dabei die Strähne in das Bad im Behälter *F*, so dass dieselben bei der erfolgenden



Drehung der Rolle *B* mitgenommen und in dem Bade durchgezogen werden. Nach einer bestimmten Zeit werden dann die Strähne, indem die Achse *H* durch das Gewicht *G* zurückgeführt wird, gespannt, die Walze *C* und der Hebel *E* kehren in ihre frühere Lage zurück und die Achse *H* dreht sich, wobei die Strähne ausgerungen werden. Die Achse *H* windet dann durch ihr Zurückdrehen die Strähne wieder auf, die Rolle

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 257 S. *321.

B macht eine Umdrehung und die Achse *H* ringt durch Vorwärtsgang wieder aus. Dies wiederholt sich zweimal, um auch die über den Rollen liegenden Theile möglichst gleichmässig auszuringen. Darauf werden die Gewichte *G* gehoben und die Maschine steht still, um die gefärbten Strähne

Fig. 288.

abnehmen und frische auflegen zu können. Die Aus- und Einrückung dieser verschiedenen Bewegungen erfolgt durch Curvenscheiben von der Welle *M* aus ¹⁾.

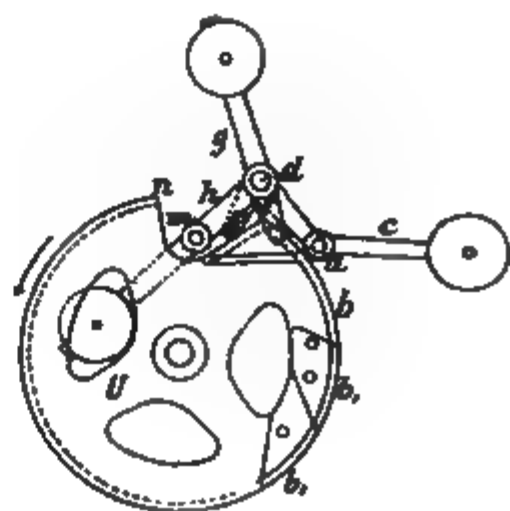
Die Zeitdauer, während welcher die Strähne durch das Bad gezogen werden, ist bei den verschiedenen Färbeprocessen verschieden. A. Wever u. Comp. in Barmen (*D. R. P. Nr. 27 679) haben an dem selbstthätigen Bewegungsmechanismus eine Einrichtung zu beliebiger Aenderung der Dauer des Durchziehens getroffen. Während jeder vorstehend beschriebenen, zusammengehörigen Arbeitsvorgänge macht die Welle *M* eine Umdrehung. Eine unabhängige Aenderung der Dauer des Durchziehens wird dabei durch eine Geschwindigkeitsänderung der Welle *M* erzielt; dieselbe wird von der Schnecke *N* (Fig. 289 S. 972) angetrieben und ist zu diesem Zwecke der Schnecke *N* eine doppelte Geschwindigkeit zu ertheilen. Einmal erfolgt die Mitnahme der Schnecke *N* seitens ihrer Achse unmittelbar durch die Klauenkuppelung *o*, das andere Mal mittelbar durch das Rädervorgelege *P* bis *S* und die Kuppelung *T*. Die beiden Kuppelungshälften *o* und *T* sind durch eine Schiene mit einander verbunden, so dass immer nur eine derselben im Eingriffe mit der Schnecke *N* sein kann. Die genannte Verbindungsschiene ist nun an einen auf der Welle *d* festsitzenden Hebel angeschlossen. Auf der Welle *d* stecken noch die Gewichtshebel *e*, *g*

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 259 S. *78.

und *h* (Fig. 290), wovon *g* fest, die beiden anderen lose, sowie fest die mit vorstehenden Zapfen versehenen Hebel *e* und *f*. Die Hebel *e* und *h* haben Rollen *a* und *m*, mit denen sie auf dem Umfange der Scheibe *U* aufrufen. Während des Durchziehens der Strähne ist nun die Kuppelung *T* eingerückt, die Schnecke *N* dreht sich langsam, während die Rolle *a*

Fig. 289.

Fig. 290.



auf dem Ringstücke *b* der Scheibe *U* läuft. Die Länge des Ringstückes *b* wird durch die Beilagen *b*₁ verändert. Wenn dann der Hebel *c* einfallen kann, schlägt derselbe gegen den Hebel *f* und wird die Kuppelung *o* dadurch geschlossen, bis, wenn die Rolle *m* des Hebels *h* in den Ausschnitt *n* der Scheibe *U* fallen kann, die langsame Geschwindigkeit durch die Kuppelung *T* wieder eingerückt wird. Das Verhältniss der beiden Geschwindigkeiten der Schnecke *N* ist etwa 1 : 9, wobei die Antriebsscheiben 70 Umdrehungen in der Minute machen. Die Durchziehmaschinen werden gewöhnlich doppelseitig zur gleichzeitigen Bedienung durch zwei Arbeiter ausgeführt; die tägliche Leistung ist dann bis zu 2500 Kilogramm Garn.

C. G. Haubold jun. in Chemnitz hat an seinen Durchziehmaschinen zur Veränderung der Zeitdauer des Durchziehens der Garnsträhne die Einrichtung getroffen, dass die Steuerwelle während des Durchganges der Strähne beliebig lange still gestellt werden kann ¹⁾.

Um mit den einmal aufgehängten Strähnen die auf einander folgende Behandlung in den verschiedenen Bädern vornehmen zu können, ohne dass dabei die Strähne von einer Maschine abgenommen und neu aufgehängt zu werden brauchen, stellt P. Thomas in Manchester (*D. R. P. Nr. 30 793) die Tröge mit den verschiedenen Bädern in einer Reihe auf

1) Dingl. polyt. Journ. 259 S. *79.

und ordnet den die Strähne tragenden Rahmen auf einem Wagen an, welcher von einem Troge zum anderen gefahren wird. In dem Rahmen hängen die Strähne nicht auf Rollen, sondern über Leisten, durch deren abwechselnde Auf- und Niederbewegung das Umziehen der Strähne erreicht wird. Das Umziehen und Ausheben der Strähne sowie die Bewegung des Wagens erfolgen durch Kraftbetrieb, so dass Handarbeit zum grössten Theile erspart ist.

Denselben Zweck erreicht W. T. Booth in Manchester in umgekehrter Weise durch Bewegung der Kufen. Die Strähne werden dabei auf einen an derselben Stelle bleibenden Haspel aufgesteckt, während die Kufen mit den verschiedenen Bädern nach einander unter den Haspel geschoben werden.

Wenn bei Färbemaschinen die Rollen, welche bei ihrer Drehung das Durchziehen der Garnsträhne bewerkstelligen, nach dem Ausheben der letzteren aus dem Bade nun ungedreht bleiben, so kann dies eine ungleiche Durchführung der Strähne bedingen, da die vom Garne aufgenommene Flüssigkeit durch ihre Schwere am unteren Theile der Strähne zusammensickert und dort eine verschiedene Tönung hervorruft. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes hat J. Robertshaw¹⁾ in Manchester an seinen Garnfärbemaschinen die Einrichtung getroffen, dass die Strähnrollen auch in gehobener Stellung fortbetrieben werden. Diese Einrichtung, bei welcher für den Betrieb zuerst Seile benutzt wurden, ist bei den neuesten Maschinen im Wesentlichen beibehalten, statt der Seile sind jedoch Zahnräder angewendet. Dabei wird das Heben und Niederlassen der Rollenreihe

Fig. 291.

nicht mehr wie früher von Hand, sondern mechanisch bewerkstelligt und ist für beide Bewegungen eine selbstthätige Ausschaltung des Antriebes vorhanden. An der Hinterseite der Farbkufe ist die von der Riemenscheibe *A* (Fig. 291) angetriebene Welle *D* gelagert, welche ihre Drehung durch ein Kegelräderpaar *F* und ein Kniegelenk *G* auf das Rad *H* überträgt. Das Rad *H* sitzt auf einer der Strähnrollen, welche alle übrigen Rollen der Reihe durch die gleich grossen Zahnräder *I* mit bewegt. Der Träger, in welchem die Strähnrollen gelagert sind, ist mittels Führungsstangen an der Farbkufe senkrecht verschiebbar und steht

1) Textile Manufact. 1885 S. *502.

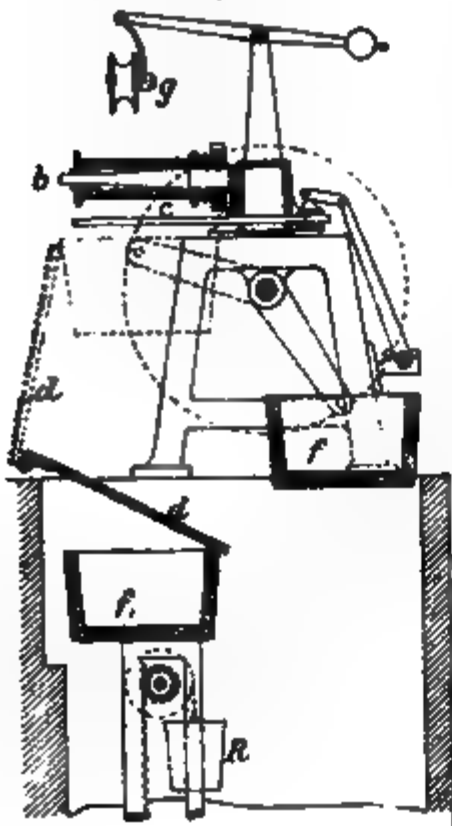
mit einer auf der Schraubenspindel S verstellbaren Mutter N in Verbindung. Die Schraubenspindel S kann eine Rechts- oder Linksdrehung erhalten, wobei die Rollen gehoben oder gesenkt werden. Die Welle D treibt durch die Räder B und C' eine parallel liegende Welle E , auf welcher zwei mit einander verbundene, mit Keil und Nuth verschiebbare und von dem Hebel h geführte Kegelräder K und K_1 sitzen; von diesen wird die senkrecht gelagerte Achse L und durch eine Räderübersetzung M schliesslich die Schraubenspindel S getrieben. — Sind die zu färbenden Strähne auf die in gehobener Stellung befindlichen Rollen gehängt, so wird durch den vorn an der Farbkufe befindlichen Handhebel h_1 mittels der Stange o das Kegelrad K zum Eingriffe gebracht und dadurch der Abwärtsgang der Rollenreihe erzielt. Wenn die Strähne genügend in das Bad eintauchen, wird durch Antreffen der stellbaren Nase n an den Stift c des Führungshebels h das Kegelrad K selbstthätig wieder ausgerückt. In ähnlicher Weise verläuft der Vorgang beim Ausheben der Strähne, wobei die Fortbewegung der Strähnrollen durch das Kniegelenk G gesichert ist, in Folge Antreffen der Nase m . — An dem einen Ende der beschriebenen Robertshaw'schen Färbemaschine ist gleich eine Ausringevorrichtung für die nassen Strähne angebracht; bei derselben ist zum Betriebe des Windehakens eine Reibungskuppelung benutzt, welche letztere zur Ueberwindung eines gewissen Widerstandes eingestellt ist, daher bei Erreichung einer bestimmten Spannung beim Winden des Strähnes nachgibt.

Bei den Strähnauswindemaschinen, wie sie besonders in der Türkischroth- und Indigofärberei gebraucht werden und u. a. von Nichol bezieh. von S. Walker, beide in Manchester, gebaut werden, wie auch bei den oben beschriebenen Durchziehmaschinen ist zur Erzielung eines gleichmässigen Ausringens aller Strähne eine positive Bewegung vorhanden, d. h. der Windehaken macht, nachdem der Strähn eingehängt ist, jedesmal die gleiche bestimmte Anzahl Vor- und Rückdrehungen. Die Bewegung wird dann selbstthätig abgestellt, worauf der Strähn abgenommen werden kann. Das gleichmässige Auswinden soll jedoch auch mit dem Robertshaw'schen Reibungsgetriebe ermöglicht sein, dabei aber ein Vorthail insofern erzielt werden, als man für die Abnahme des Strähnes nicht zu warten braucht, bis der Rückgang des Windehakens erfolgt ist, und der Antrieb der Maschine nicht unterbrochen wird. Der Einrückhebel für die Reibungskuppelung ist mit einem Fusstritte und einer Klinke für den letzteren in Verbindung. Ist der Strähn eingehängt, so wird durch den Fusstritt die Reibungskuppelung eingerückt und das Auswinden besorgt. Beim Niederdrücken des Fusstrittes ist die Klinke eingefallen und hält denselben fest, so dass der Fortbetrieb gesichert ist und man nicht nöthig hat, auf die Beendigung des Ausringens zu warten. Der genügend gewundene Strähn bleibt einfach stehen, bis man durch Auslösen der Klinke mit dem Fusse den Fusstritt wieder frei macht und damit auch die Kuppelung ausrückt. Zu bemerken ist noch, dass an der Robertshaw'schen Maschine an allen

Handgriffen und Theilen, mit denen die Hände der Arbeiter in Berührung kommen, Eisen vermieden ist, da bei besonderen Farben durch das auf einander folgende Angreifen von Eisen und den feuchten Strähnen leicht Farbflecke in denselben erzeugt werden.

E. Zillessen in Crefeld (*D. R. P. Nr. 32482) hat an seiner Garnwaschmaschine, auf welcher die Strähne hängen bleibend nach einander kalt und warm gewaschen werden können, um die Maschine auch einseitig ausführen zu können, zwei besondere Kufen angeordnet. Die Maschine kann daher auch zum Färben benutzt werden, wobei die Strähne dann hängen bleibend nach einander in zwei verschiedenen Bädern behandelt werden. Wie aus Fig. 292 ersichtlich, ist der drehbare Trog f beibehalten und eine zweite Kufe f_1 unmittelbar unter den Strähnenrollen b in einer Versenkung auf einem Zahnstangen-

Fig. 292.



rahmen angebracht. Die Kufe f_1 kann durch Drehung des zugehörigen Triebes im gewünschten Falle gehoben werden, wobei das Gegengewicht R die Leichtigkeit der Bewegung sichert. In gesenkter Stellung wird die Kufe f_1 von dem Deckel d überdacht, so dass die hier befindliche Färbeflüssigkeit durch Tropfung nicht verunreinigt oder werthlos gemacht werden kann. In gehobener (punktirt angedeuteter) Stellung gewährt der Deckel

Fig. 293.

d auch einen seitlichen Schutz. Bei Benutzung der Maschine als Färbemaschine sind die Wasserspritzrohre c zum Zurückziehen eingerichtet.

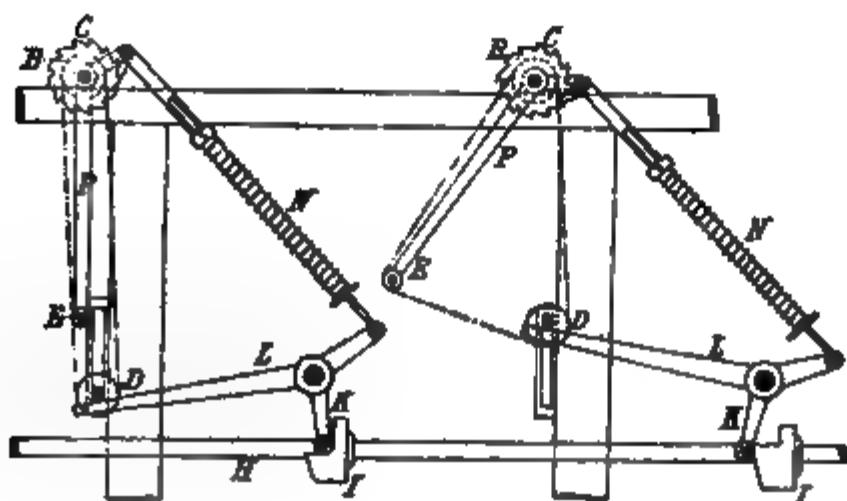
An dieser Maschine hat Zillessen (*D. R. P. Nr. 32554) noch eine Vorrichtung zum Ausdrücken der aus den Bädern gehobenen Garnsträhne angebracht. Ueber den Strähnenrollen b sind an Gewichtshebeln Rollen g drehbar, über welche die Strähne nach dem Ausfärben oder Waschen gelegt (siehe Fig. 293) und dann durch die Gewichtshebel gespannt werden. Für jede Rolle b ist eine Quetschwalze q vorhanden, welche an dem einen Ende des um den Zapfen r drehbaren Hebels h sitzt. Am anderen Ende trägt der Hebel h einen die Stange i umfassenden Stellring, gegen welchen die von dem Stellringe s zu spannende Feder m presst. Die Stange i steht mit einer Kurbelscheibe z

in Verbindung, so dass bei Drehung derselben alle Quetschwalzen q elastisch an die Strähne gegen die Rollen b gedrückt werden. Die Scheibe z kann dabei verschieden festgestellt werden, je nachdem der Druck ein grösserer oder geringerer sein soll.

Für Garnwaschmaschinen haben P. M. Durançon und Ph. Lapierre in Lyon (*D. R. P. Nr. 30 202) einen Mechanismus zum Schlagen der in der Waschung befindlichen Garnsträhne angegeben. Wie aus Fig. 294 zu ersehen, sind die Garnsträhne über drei Rollen B , D und E gelegt, von denen die obere Rolle B eine absatzweise Drehung zum Durchziehen des Strähnes und die Rollen D und E absetzend einen Auf- und Niedergang bezieh. eine seitliche Ausschwingung machen. Die Bewegung erfolgt von einer Welle H aus, welche Curvenschlagscheiben I trägt, gegen die sich der eine Arm K des dreiarmligen Hebels L durch die Wirkung der in der Gelenkstange N eingeschalteten Feder beständig legt. Bei der Drehung der Scheibe I wird dann durch den einen Arm

Fig. 294

Fig. 295.



von L die Rolle D langsam gehoben, die Rolle E schwingt vermöge der Bewegung des mit N verbundenen Hebels P langsam aus und die Rolle B wird durch Klinke und Sperrrad C gedreht, bis beim Einfallen des Armes K am Absatze der Scheibe I ein schneller Rückgang dieser Theile erfolgt und der Strähn einen Schlag erhält. Die Rolle D senkt sich hierauf in Folge ihres Eigengewichtes wieder; doch kann dieselbe auch noch mit einer Spannfeder versehen sein, so dass der Strähn den Schlag in voller Spannung erhält. — Um die Wirkung der Schläge auf den Antrieb auszugleichen, ist die Maschine doppelseitig ausgeführt und sind die Schlagscheiben versetzt angeordnet. Beim Abnehmen und Aufhängen der Strähne kann auch ein Apparat still gesetzt werden, ohne dass der Betrieb der anderen gestört wird.

Bei einer von J. Dépierre beschriebenen Garnwaschmaschine¹⁾ von Straub u. Schmerber, welche namentlich für gebleichte

1) Vgl. J. Dépierre: Die Waschmaschinen. *S. 107. (Wien 1884 Gerold und Sohn.)

Garne nach dem Chloren Vortheile bieten soll, erfolgt das Schlagen des Strähnes zwischen zwei Brettern. Der über die Rollen *A* und *B* (Fig. 295) gelegte Strähn läuft auf einer Seite zwischen den beiden Brettern *C* und *D*, von denen *C* fest, *D* jedoch an einem von der Schlag-scheibe *E* bewegten Hebel sitzt, welcher durch die aufgesteckte Feder *F* in beständiger Anlage an der Scheibe erhalten wird. Die Rolle *B* spannt den Strähn durch ihr Eigengewicht und die Quetschwalze *D* sichert das Durchziehen des Strähnes seitens der Rolle *A*. Dieselbe ist hohl und mit Löchern in der Wandung versehen, so dass das im Rohre *R* der Hohlrolle *A* zugeleitete Waschwasser gegen den Strähn austreten kann. — Eine Maschine hat vier solcher Apparate, welche von einander getrennt jeder in einem Blechkasten untergebracht sind, so dass kein gegenseitiges Bespritzen der Strähne stattfinden kann. Die nöthige Wassermenge wird zu 2 Kubikmeter in der Stunde, der Kraftbedarf zu 0,3 Pferdekraften angegeben.

Gedr. Sulzer in Winterthur führen eine Garn-trockenmaschine (*D. R. P. Nr. 29 699) aus, bei welcher die Garnsträhne abwechselnd in frei hängender und liegender Stellung der heissen Luftströmung ausgesetzt werden und erst mit der vorschreitenden Trocknung in immer höhere Temperatur gelangen. Die Garnsträhne werden auf Stangen gehängt, welche in endlose hin- und hergeführte Ketteneingelegt werden (Fig. 296). Aehnlich ist die von der Sächsischen Maschinenfabrik Hartmann in Chemnitz gebaute Garn-trockenmaschine und besteht ein Unterschied der Sulzer'schen Maschine namentlich in der Führung der Ketten, der oberen Anordnung des Heizrohrsystemes *H*, sowie darin, dass die Aufgabe und Abnahme der Garnsträhne bei *e* und *z* auf eine und dieselbe Seite verlegt ist.

Fig. 296.

Letzteres erleichtert die Bedienung, da das Zurücktragen der Stangen wegfällt und ein nur geringer Vorrath derselben genügt. Indem sich beim Rückwärtsgange der Ketten die Strähne über einander legen, werden dieselben durch den von einem Flügelgebläse hervorgerufenen heissen Luftstrom einmal entlang der Fäden und dann quer zu diesen durchdrungen. Die Enden der Stangen laufen, um bei dem Rückwärtsgange der Ketten vor dem Herabfallen gesichert zu sein, in besonderen Führungen an den Wänden der Maschine und werden die Stangen während ihres Ganges durch die Maschine zur Ausgleichung des Trocknens etwas gedreht. Dies erfolgt durch aufgesteckte Sternräder, welche gegen vorstehende Zapfen treffen. Die Temperatur des Luftstromes, welche oben ungefähr 60° beträgt, sinkt bis zum Austritte aus der Maschine auf 30° herab. Eine Maschine von 5 Meter Länge, 3,5 Meter Breite und 4 Meter Höhe trocknet in 11 Stunden 1300 bis 1400 Kilogramm Garn und erfordert zum Betriebe etwa 4 Pferdekkräfte.

In den Anstalten zum Auffärben und Reinigen getragener Kleidungsstücke werden entweder die vorher zertrennten einzelnen Theile gesondert behandelt, oder auch das Kleidungsstück unzertrennt den verschiedenen Behandlungen unterzogen. Für die erstere Behandlungsart hat Aug. Vincent in Paris (*D. R. P. Nr. 30 743) einen Apparat angegeben, der sich besonders durch die Vielseitigkeit seiner Anwendungen auszeichnet. — Zum Behandeln von unzertrennten Kleidungsstücken mit Dampf dient der Apparat von A. Lyon in Bab-el-Oued, Algier (*D. R. P. Nr. 32 923), bei welchem, um das zu schnelle Niederschlagen der Dämpfe bei den sonst im Gebrauche befindlichen Apparaten zu verhindern, Heizräume um die Auströmungsöffnungen angeordnet sind ¹⁾.

Man kennt zur Zeit drei verschiedene Verfahren der Anilinschwarzfärberei. Bei der älteren, hauptsächlich beim Zeugdrucke angewendeten, erfolgt die Entwicklung des Schwarz in sogen. Oxydationsräumen, das sind Kammern, in welchen die mit der Druckfarbe bedruckte Waare, nachdem in einem Trockenkasten die Druckfarbe sehr schnell aufgetrocknet worden ist, aufgehängt wird und die Oxydation nach bestimmten, durch den Grad der Trockenheit bezieh. der Feuchtigkeit geregelten Vorschriften vor sich geht. Dieses Verfahren in der sogen. „Hänge“ eignet sich jedoch nur zur Entwicklung von Mustern, kann aber nicht Anwendung finden, sobald man den Baumwollstoff im Grunde schwarz färben will; denn in diesem Falle bleiben überall da, wo das Gewebe nicht vollkommen gleichmässig gespannt der Luft ausgesetzt ist, in demselben lichtere Streifen, welche bei der weiteren Behandlung nicht mehr zu entfernen sind. — Man ist deshalb für diejenigen Fälle, wo es sich um die Herstellung eines schwarzen Grundes handelt, bald zu einem anderen zweiten Verfahren übergegangen, bei welchem

1) Dingl. polyt. Journ. 259 S. *504.

das Schwarz in einem Dampfkasten entwickelt und die gebeizte Waare nur durch Dämpfen, ohne dass dieselbe dabei einem Trocknen unterliegt, oxydirt wird. Dieses durch Dämpfen erzielte Anilinschwarz steht indessen in Bezug auf Schönheit und Reinheit der Farbe dem durch Oxydation an der Luft erzeugten bedeutend nach. — Die dritte, jetzt fast allgemein zum Färben der Baumwollgarne im Strange sowohl, als in Ketten angewendete Methode beruht auf der Benutzung eines Metallsalzes, gewöhnlich chromsauren Kalis, als Vermittler der Oxydation bei dem Prozesse der Bildung des Anilinschwarz. Dieses Verfahren ist aber zum Schwarzfärben von Geweben nicht verwendbar; denn abgesehen davon, dass es sehr schwierig ist, hierbei gleichmässig gefärbte Waare zu erhalten, färbt dieses Anilinschwarz beim Reiben ab, da es nicht vollkommen auf der Faser haftet. Hieraus geht hervor, dass das durch Oxydation erzeugte Schwarz, welches auch nicht im geringsten abfärbt, jedes andere Anilinschwarz in Bezug auf Güte bedeutend übertrifft. — Man ist deshalb in letzter Zeit auch beim Färben von Geweben wieder mehrfach auf das ursprüngliche Verfahren zurückgekommen. Wie aber erwähnt, ist hierbei nach der bisherigen Methode das Streifigwerden der Waare nicht zu vermeiden; dann knüpfen sich an dieses Arbeitsverfahren aber auch noch zwei weitere, sehr bedenkliche Uebelstände: Einmal ist das Arbeiten in den Oxydationskammern ein sehr beschwerliches, weil die hierselbst sich entwickelnden Chlor haltigen Gase äusserst nachtheilig und gesundheitsschädlich auf die Arbeiter wirken, und dann erleiden die Gewebe, welche längere Zeit in dieser mit Chlor geschwängerten Atmosphäre hängen müssen, auch eine ziemlich starke Einbusse an ihrer Haltbarkeit. — Diese Mängel und Uebelstände sollen nun mit Hilfe des von C. A. Preibisch in Reichenau bei Zittau (*D. R. P. Nr. 32 079) angegebenen Apparates beseitigt werden. Der Trocken- und Oxydationsprocess findet dabei in einem langen Kasten statt, durch welchen das mit der Beize getränkte Gewebe in durchweg gleichmässig gespanntem Zustande und auf langem, lothrecht auf- und absteigendem Wege hindurchgeführt wird. Das Innere des Apparates wird durch ein Heizrohrsystem auf einer bestimmten Temperatur (etwa 44 bis 50°) erhalten und die sich entwickelnden Dämpfe und Gase werden auf der ganzen Länge des Kastens gleichmässig abgesaugt. Das Trocknen und Oxydiren der Beize findet in dem vorderen Theile des Kastens statt und strömt hierzu beständig frische Luft von etwa 25° von unten in diesen Theil des Kastens bezieh. zwischen den Gewebezug ein. Sobald die so getrocknete und oxydirte Waare in den hinteren, vollständig geschlossenen Theil des Apparates gelangt, beginnt sie sich zu färben. Am Ende des Kastens befinden sich zwischen dem Gewebezuge einige Wasserbehälter, welche dort für die oxydirte Waare eine feuchte Atmosphäre schaffen, was für den guten Ausfall des Schwarz von grossem Vortheile ist. Die Waare verlässt alsdann den Kasten, wird über denselben hinweg nach vorn bis vor den Kasten geführt und dort abgelegt. — Der in Anwendung kommende, in Fig. 297 (S. 980) dargestellte Apparat besteht zweckmässig

aus einem eisernen Gestelle, welches mit einer Holzwandung ausgekleidet, jedoch an den Längsseiten abwechselnd mit Fenstern und Thüren versehen ist, damit man den Gang des Processes beobachten bezieh. überall zu der Waare gelangen kann. Auf dem Boden befindet sich ein Heizrohrsystem *H*. Dicht über demselben ist eine Reihe loser Walzen *F* und unmittelbar unter der Decke, um den Walzendurchmesser zu erstern

Fig 297.

versetzt, eine zweite Gruppe von Walzen *E* gelagert, welche letzteren auf ihren Zapfen an dem einen Ende ausserhalb des Kastens durchweg gleich grosse Kegelräder tragen, die durch eine mit entsprechend angeordneten Kegelrädern versehene angetriebene Welle *D* in gleichmässige Umdrehung versetzt werden. Das mit der Beize durchgetränkte Gewebe ist auf einen Haspel *R* aufgewickelt, welcher am vorderen Ende des Kastens in entsprechende Stützen gelegt wird. Durch einen in der Stirnwand des Kastens befindlichen Schlitz wird das Gewebe in den Kasten eingeführt und abwechselnd über die losen unteren und festen oberen Haspeln gezogen. In Folge der gleichmässigen Drehung sämtlicher oberen Walzen *E* geht die Waare in gleichmässigem Gange und in durchweg gleich gespanntem Zustande auf und ab und wird durch das von der Welle *D* mitbetriebene Walzenpaar *E*₁ aus dem Kasten gezogen. — Im Inneren des Kastens wird durch das Heizrohrsystem eine Temperatur von 44 bis 50° innegehalten. Damit nun das Trocknen der Waare bei dieser verhältnissmässig niedrigen Temperatur möglichst rasch von statten geht, steht das Innere des Apparates mit zwei Saugern *L* in Verbindung, welche die Luft beständig abziehen. Das Nachströmen frischer Luft findet durch Oeffnungen *J* statt, welche im vorderen Theile des Kastens in den Seitenwandungen desselben am Boden angebracht sind. Um diese nachströmende Luft im Inneren möglichst gleichmässig zu vertheilen und unmittelbar an das Gewebe anzufächeln, sind in der Maschine noch mehrere Flügel *G* angeordnet. Da übrigens in dem Arbeitsraume, aus welchem die nachströmende Luft entnommen ist, die Temperatur stets auf etwa 25° erhalten wird, geht der Trockenprocess der Waare im

Inneren der Maschine sehr rasch von statten. Um nun die Chlor haltigen Gase, welche während des Trocknens bei der durch den Luftstrom gleichzeitig bewirkten Oxydation der Beize entstehen und das Gewebe angreifen, wenn sie längere Zeit auf dasselbe einwirken, möglichst rasch aus dem Inneren des Apparates zu entfernen, sind von dem gemeinsamen Hauptaugrohr *N* der beiden Sauger *L* zahlreiche Zweigrohre *M* abzweigend und diese gleichmässig über die ganze Länge des Kastens an der Decke vertheilt. — Sobald die Waare etwa $\frac{2}{3}$ des Kastens durchzogen hat, ist sie vollständig trocken und die Oxydation der Beize vor sich gegangen, so dass die Waare sich nun zu färben beginnt. Da es erfahrungsgemäss für den guten Ausfall des Schwarz von Bedeutung ist, dass die Farbenentwicklung in einer feuchten Luft stattfindet, so ist dieses Ende des Apparates zunächst am unteren Rande vollständig geschlossen, so dass hier keine Luft mehr eindringen kann, und dann sind mehrere Behälter *K* mit Wasser angeordnet, durch dessen Verdunstung ein hinreichender Feuchtigkeitsgrad herbeigeführt wird. Die Waare tritt schliesslich am oberen Ende aus dem Apparate heraus und wird nun über Führungswalzen über den ganzen Apparat hinweg nach vorn geleitet, wobei sie wieder vollständig trocknet und abkühlt, um hier in geeigneter Weise abgelegt zu werden. — Um den Apparat mit gleich gutem Erfolge sowohl für dickere, als auch für leichtere Waare benutzen zu können, ist ein Vorgelege mit Stufenscheiben angebracht, so dass der Gang des Gewebes entsprechend verlangsamt oder beschleunigt werden kann. Die Breite des Apparates ist für doppelt liegende Waare bemessen und kann schmale Waare gleichzeitig in zwei Stücken durchgenommen werden. Der Apparat wird sowohl zum Färben von Baumwollgeweben, als auch von halbwollenen Stoffen benutzt und sollen auch Versuche mit halbseidener Waare befriedigend ausgefallen sein.

Zum Trocknen leichter Wollgewebe haben die Trockenmaschinen den älteren Spannrahmen, obwohl bei denselben die angewendete Wärme unvollkommener ausgenutzt wird, nicht ganz zu verdrängen vermocht. Während bei den Trockenmaschinen die Trocknung des Gewebes seiner Länge nach und nach durch einen wärmeren starken Luftstrom erfolgt, geht bei den Trockenrahmen die Trocknung des ganz ausgespannten Gewebes auf einmal bei der niedrigeren Temperatur der Luft des Rahmenhauses langsamer vor sich und wird dadurch dem Gewebe im trockenen Zustande jene Weichheit und das leichtwollige Gefühl beim Berühren gewahrt, welches für manche Stoffe, wie z. B. bei Flanellen u. dgl., ein Hauptforderniss ist. — Die Trockenrahmen werden jetzt fast allgemein fahrbar eingerichtet und kommt das Gewebe auf beiden Seiten derselben zur Anlage, so dass der Rahmen halb so lang als das Gewebe wird. Vor dem eigentlichen Trockenraume, welcher gewöhnlich durch ein am Boden liegendes Heizrohrsystem erwärmt wird, befindet sich dann ein gleich langer Raum wie der Trockenraum, der sogen. Spannraum, in welchem das Aufnadeln und Breitspannen der nassen und das Abnadeln der trockenen Gewebestücke vorgenommen

wird. Durch mit Schiebethüren verschliessbare Oeffnungen werden die Rahmen in und aus dem Trockenraume gefahren. Die Rahmen werden neuerdings ganz aus Eisen hergestellt; doch benutzt man seltener Schraubenspindeln, welche gleichzeitig das Breitspannen vermitteln, als Tragsäulen. Die Schraubenspindeln sind schwer zu drehen, müssen reichlich geschmiert werden und geben dadurch zu Beschmutzungen der Waare Anlass. Auch ist das gleichmässige Anspannen des aufgenadelten Gewebes durch gleichzeitiges Andrehen aller Schraubenspindeln schwer auszuführen und erfordert eine festere Construction des ganzen Rahmens. — Bezügliche Vorrichtungen werden von C. Hoffmann in Aue (*D. R. P. Nr. 32 536) und C. R. Rucks in Glauchau (*D. R. P. Nr. 31 960) angegeben ¹⁾.

Bei der Spann- und Trockenmaschine von M. Jahr in Gera (*D. R. P. Nr. 33 282) werden zum Erwärmen des Luftstromes durch die im Trockenraume A (Fig. 298) vorhandene heisse Luft mehrere neben einander oder bündelartig angeordnete Rohre C oder Kammern D

Fig. 298.

benutzt, welche als Luftkanäle für die zum Trocknen des Stoffes bestimmte Luft dienen und ganz oder theilweise von der heissen Luft im Trockenraum umgeben sind, so dass von dieser eine Wärmeabgabe an die durch die Röhren strömende Luft erfolgt. Die vom Gebläse angesaugte trockene Luft von ausserhalb des Trockenraumes kann mit der bereits benutzten heissen Luft im Trockenraum durch Anordnung von Oeffnungen F im Luftkanal vermengt werden.

Garnmangeln zum Weichmachen harter Garne beschreibt G. Rohn ²⁾.

Beizen. Die allgemeinste Beachtung findet z. Z. das oxalsaure Antimonoxyd-Kali als Brechweinsteinersatz. Als vorzüglichste Beize für die basischen aminartigen künstlichen Farbstoffe wurde bekanntlich von Anfang an, behufs Befestigung auf Fasern pflanzlichen Ursprunges, das Tannin verwendet. Als Urbild einer auf Baumwollgewebe zu druckenden Anilinfarbe galt also von jeher eine zweckmässig verdickte Mischung von Farbstoff (Rosanilinsalz, substituirte Rosanilinsalze u. s. w.), Gerbsäure und vorzeitige Fällung verhindernder

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 258 S. *113.

2) Dingl. polyt. Journ. 259 S. *85.

Essigsäure. Bald bemerkte man jedoch, dass die auf diese Weise erzeugten Lacke in manchen Beziehungen sich nur einer beschränkten Echtheit erfreuten: Schon durch das blosse dem Dämpfen folgende Waschen, noch mehr aber durch das in den meisten Fällen nöthig werdende Seifen, wurde eine mehr oder minder bedeutende Menge des Farbstoffes abgelöst, gab Anlass zu Verlust und, was schwerer ins Gewicht fiel, beschmutzte das Weiss und die gleichzeitig aufgedruckten Farben auf eine meist unverbesserliche Art. So z. B. war es unmöglich, Alizarindampfroth neben durch blosses Tannin fixirtem Methylenblau anzuwenden; geringe Mengen des letzteren Farbstoffes genügten, um beim Waschen und Seifen das Roth zu trüben und seiner Lebhaftigkeit ganz und gar zu berauben. — Die Idee, das Tannin ausser an den Farbstoff, noch gleichzeitig an ein Metalloxyd zu binden, sollte diesem Uebelstande abhelfen und es wurde daher als ein wirklicher Fortschritt begrüsst, als Th. Brooks in Manchester zu diesem Zwecke das Antimon vorschlug und zwar in der damals einzig geeigneten Form, als Brechweinstein. Dieses Salz, eine Doppelverbindung von weinsaurem Kali und weinsaurem Antimonoxyd, hat nämlich die schätzenswerthe Eigenschaft, sich in Wasser unzersetzt, d. h. ohne Bildung unlöslicher Verbindungen zu lösen und bei seiner befestigenden Wirkung auf die Tanninfarben keinen unangenehmen weiteren Einfluss auf die anderen Farben auszuüben. Bald wurde der Brechweinstein eine der wesentlichsten Drogen sowohl in der Färberei, wie in der Druckerei und die Société industrielle de Mulhouse bezeugte i. J. 1881 Brooks durch Verleihung einer Medaille ihre Anerkennung für seine erfolgreiche Neuerung. Zwar ist die sogen. „Brechweinsteinpassage“ mit nicht unerheblichen Kosten verknüpft, da dieses Salz des Antimons eines der theuersten ist und durch die entsprechenden Verbindungen mit Mineralsäuren wie Antimontrichlorid o. dgl. wegen der mit Wasser statthabenden Zersetzung in freie Säure und unlösliches basisches Salz nicht ersetzt werden kann. Auch fehlte es in der Folge nicht an Vorschlägen der Ersetzung des Brechweinsteins durch wohlfeilere Metallsalze. — Von einem gewissen praktischen Erfolge begleitet war in dieser Beziehung die von H. Schmid vorgeschlagene Fixation des Tannins durch essigsaures Zink. Da, wo es sich um blosse und alleinige Gerbsäurebefestigung handelt, mag dieses Salz den Brechweinstein ökonomisch ersetzen und wird in der That dieses Verfahren in vielen Fabriken praktisch verwerthet. Da, wo es sich um schwierigere Muster handelt, z. B. Fixirung von Anilinfarbstoffen neben Alizarinroth, gebührt dem Antimon der Vorrang und war daher das Bestreben, an Stelle des Brechweinsteins wohlfeilere Antimonverbindungen aufzufinden, ein sehr lobenswerthes. Dieses Ziel scheint heute erreicht durch die Einführung des oxalsauren Antimonoxyd-kalis statt des weinsauren. Es ist zwar diese Aenderung in so fern nicht neu, als man schon vor längerer Zeit derartige oxalsaure Doppelsalze unter dem Namen „Antimonbeize“, „Brechweinsteinersatz“ u. s. w. in den Handel brachte. Aber damals hütete man sich,

den Käufer über die Wirksamkeit dieses „Substitut d'émétique“ oder Brechweinsteinersatzes zu unterrichten und verkaufte den letzteren zu einem Preise, welcher zu seinem Gehalte an Antimon, dem einzig wirksamen Bestandtheile, in keinem Verhältnisse stand. Während nämlich der Brechweinstein 43,7 Proc. Antimonoxyd, Sb_2O_3 , enthält, findet sich im krystallisirten Antimonoxydkali, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4\text{K})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nur 23,67 Proc. Sb_2O_3 . Es müsste also theoretisch, bei der Brechweinsteinbehandlung, der erstere durch nahezu die doppelte Menge des letzteren ersetzt werden. — Heutzutage liefert nun der Handel das oxalsaure Salz zu einem Kostenpreise, welcher nicht nur im Verhältnisse zum niedrigeren Antimongehalte steht, sondern auch auf Grund der darin enthaltenen billigeren organischen Säure entsprechend herabgesetzt erscheint. — Das oxalsaure Antimonoxydkali¹⁾ des Handels krystallisirt in ähnlicher Form wie Bittersalz oder Oxalsäure in schönen weissen Nadeln, welche sich in wenig heissem Wasser klar lösen. Verdünnt man die Lösung in dem Verhältnisse, welches bei der praktischen Anwendung gebräuchlich, so findet allerdings eine theilweise Dissociation statt und bildet sich eine leichte Trübung von unlöslichem basischem Antimonsalze, während ein etwas saureres Salz in Lösung bleibt; doch scheint hierdurch die Befestigung der Gerbsäurefarben nicht im Mindesten beeinträchtigt zu werden. Im Gegentheile ist diese Neigung des oxalsauren Antimonoxydkalis, basisches Salz fallen zu lassen, in sofern günstig, als in Folge davon das Tannin rascher und vollständiger auf die Faser niedergeschlagen wird, so dass bei in kleinem Maassstabe unternommenen Versuchen (Aufdruck von Gerbsäure, Dämpfen und Behandeln in Antimonsalz) das oxalsaure Antimondoppelsalz (angewendet in einer zur vollständigen Fixation ungenügenden Menge) dieselbe Wirksamkeit entfaltete wie die weinsaure Verbindung trotz ihres ungleich geringeren Metallgehaltes. Die Alizarinrothdampffarben werden hierbei in ähnlicher Weise geschönt wie durch Brechweinstein und die als „Avivirsalz“ bekannten Zinnverbindungen. Nach dem Passiren soll jedenfalls die Faser einem gründlichen Waschen unterworfen werden, damit auf den weissen Stellen nicht etwa basisches unlösliches Salz zurückbleibt, beim nachherigen Seifen Fettsäure und abgefallenen Farbstoff anzieht und sich verunreinigt²⁾.

G. Hirzel und C. Bötsch³⁾, sowie E. Kopp⁴⁾ sind mit diesem Kaliumantimonoxalat nicht zufrieden, O. N. Witt, E. Nölting, Schmid u. A.⁵⁾ dagegen empfehlen dasselbe.

Anstatt die mit Hilfe von Tannin befestigten Anilinfarbstoffe nach dem Dämpfen durch ein Antimon haltiges Fixirbad zu ziehen, hat E. Jaquet⁶⁾ diese Arbeit dadurch zu umgehen gewusst, dass er das

1) Geliefert von Rud. Koepf u. Comp. in Oestrich (Rheingau).

2) Dingl. polyt. Journ. 255 S. 122.

3) Chem. Zeit. 1885 S. 726 u. 1787.

4) Monit. prod. chim. 1885 S. 353.

5) Chem. Zeit. 1885 S. 213, 305, 1257 u. 1710.

6) Bullet. de Mulhouse 1885 S. 318.

Antimon unter einer besonderen Form schon in die Druckfarbe einführt. Die Befestigung von Methylenblau kann in der That ebenso vollständig wie durch die nachträgliche Brechweinsteinbehandlung ausgeführt werden, wenn man zu der aus Farbstoff, Tannin und Essigsäure bestehenden Farbe ungefähr 20 Grm. auf 1 Liter basischen Antimonoxalates in Pastenform und 40 Grm. oxalsaures Ammoniak fügt. Jenes basische oxalsaure Antimon wird durch Fällung des oxalsauren Antimonoxydkalis mittels Ammoniak bereitet. In freier Oxalsäure ist dieses Salz natürlich leicht löslich. Beim Dämpfen nun zersetzt sich das Ammonoxalat in der Weise, dass es die zur Wiederherstellung des normalen löslichen Antimonoxalates nöthige freie Oxalsäure liefert und so dem letzteren gestattet, in bekannter Weise auf die Tanninfarbe einzuwirken. Das dem Dämpfen folgende Abzugsbad wird mit Kreide hergestellt, welche den Ueberschuss der Oxalsäure sofort neutralisirt.

Nach B. W. Gerland ¹⁾ wird Brechweinsteinlösung in Verdünnung von 1:100 gefällt durch Tanninlösung von der Stärke 1:5, nicht aber von 1:10. Dagegen wird Antimonoxalatlösung mit gleichem Antimongehalte (15:1000) durch die verdünntere Lösung gefällt. In einer Lösung von 3:1000 entsteht erst nach einiger Zeit ein Niederschlag. Viele Farben vereinigen sich mit Antimonoxyd und bilden Verbindungen, welche in Lösungen von Antimonoxalat oder Tartrat unlöslich sind. Die Verdünnungsgrenze ist aber noch ungünstiger als beim Tannin. Nach Zusatz von neutralen Salzen, z. B. Kochsalz, zu Antimonoxalat- oder Tartratlösungen lässt sich, selbst wenn dieselben höchst verdünnt sind, alles Antimon durch Tannin fällen. Der so entstehende Niederschlag ist unlöslich in Wasser und überschüssiger Antimonlösung, aber löslich in einem Ueberschusse von Tannin. Letztere Eigenschaft ist für das Fixiren von grosser Wichtigkeit. Gerland schlägt daher vor, bei der Fixirung der Tanninfarbstoffe der Farbe oder dem Antimonbade einen Zusatz von Kochsalz zu geben.

Nach H. Köhler ²⁾ eignet sich Antimonoxyd in alkalischer Glycerinlösung als Beize für Baumwollfärberei. Antimonoxyd löst sich nicht in reinem Glycerin wohl aber in mit Natronhydrat versetztem, wie nachfolgende Versuchsreihe zeigt:

Nr. des Versuches	Glycerin	Natronhydrat	Gelöstes Sb_2O_3
1	100 Grm.	10 Grm.	20,6 Grm.
2	100	20	36,0
3	100	40	68,5
4	100	80	93,0
5	100	120	119,2

Darnach scheint die entstehende Verbindung aus je 1 Molecül Natronhydrat, Glycerin und Antimonoxyd zusammengesetzt, etwa nach

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 643.

2) Dingl. polyt. Journ. 258 S. 521.

folgender Gleichung: $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{NaOH} + \text{Sb}_2\text{O}_3 = \text{CH}_2\text{ONa} \cdot \text{CHOSbO} \cdot \text{CH}_2\text{OSbO} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Einstündiges Erwärmen auf 80 bis 100° genügt zur Lösung. Durch Aetzkali wird wenig, durch Ammoniak gar kein Antimonoxyd gelöst. — Die Natron haltigen Lösungen sind stets stark alkalisch und lassen sich nur bis zu einer gewissen Grenze mit Säure neutralisiren. Bei weiterem Zusatze von Säure scheidet sich das Antimonoxyd als dicker käsiger Niederschlag aus, welcher sich schliesslich, wenn man mehr Salzsäure zusetzt, wieder auflöst. Aus dieser Lösung scheidet Wasser das Antimonoxyd in Form von Algarothpulver wieder aus; das Glycerin verhindert also nicht, wie Weinsäure, dessen Fällung. Auch durch Einleiten von Kohlensäure wird das Antimonoxyd abgeschieden. Beim Eindampfen der Lösung von Antimonoxyd in alkalischer Glycerinlösung erhält man eine schmierige, sehr hygroskopische Masse, welche sich nicht wieder völlig in Wasser auflöst. Durch den Sauerstoff der Luft wird die Lösung zu pyroantimonsaurem Natron oxydirt. Auf die Salze der schweren Metalle wirkt die Lösung wie freies Alkali, indem sie daraus die Hydroxyde fällt unter gleichzeitiger Ausscheidung von Antimonoxyd. Von dieser Eigenschaft könnte vielleicht bei der Darstellung gewisser Farblacke mit Vortheil Gebrauch gemacht werden. — Die Wirkung aller Antimonhaltigen Beizen in der Färberei beruht bekanntlich darauf, dass das Antimonoxyd sich in Verbindung mit Tannin auf der Faser als Antimonoxydlack niederschlägt, welcher die Farbstoffe auf der Faser befestigt. Versuche, welche im Kleinen ausgeführt wurden, haben ergeben, dass sich die Natrium-Antimonglycerinlösung als Beize für eine Reihe von Farbstoffen recht gut verwenden lässt. Nicht allein reine Baumwolle, sondern auch halbwollene Zeuge, bei denen die Wolle vorgefärbt war, ergaben befriedigende Erfolge. Will man die Lösung als Beize gebrauchen, so ist es vor allen Dingen erforderlich, dass das zu ihrer Darstellung zu verwendende Antimonoxyd vollkommen frei von Schwefelantimon ist, weil sonst das durch Tannin auf der Faser ausgeschiedene rothe Antimonsulfid die Färbungen trüb erscheinen lässt und letzteren das Feuer nimmt. Das technische Antimonoxyd ist selten ganz frei von Schwefelantimon, lässt sich aber dessen ungeachtet recht gut zur Herstellung der Beize verwenden. — Man prüft die fertige Antimonlösung in folgender Weise auf einen Gehalt an Antimonsulfid: In ein Proberöhrchen bringt man eine beliebige Menge der Beize und übersättigt dieselbe mit Salzsäure, bis alles Antimonoxyd sich klar gelöst hat. Nun lässt man das Röhrchen einige Augenblicke stehen. Ist Schwefelantimon anwesend, so färbt sich die Flüssigkeit alsbald mehr oder weniger gelb und nach einiger Zeit sammelt sich das ausgeschiedene Antimonsulfid als flockige, äusserst voluminöse Masse auf der Oberfläche der Flüssigkeit. — Hat man auf diese Weise die Gegenwart von Schwefelantimon festgestellt, so entfernt man dasselbe aus der Lösung am besten in der Weise, dass man eine bestimmte Menge derselben, etwa 100 Kubikcentim., nimmt und diese bis nahe zu ihrem Siedepunkte erhitzt; dann trägt man

unter stetem Umrühren so lange tropfenweise eine Lösung von Kupfervitriol mit bestimmtem Gehalte ein, bis eine von dem dunkeln Niederschlage abfiltrirte Probe, nach dem oben angegebenen Verfahren geprüft, sich frei von Schwefelantimon erweist. Man kennt nun die Menge Kupfervitriol, welche für die ganze Menge genügend ist, und lässt den Niederschlag am besten sich absetzen, worauf man die Lösung klar und völlig frei von Schwefelantimon abziehen kann. Das Verfahren beruht auf der Bildung von Antimonkupfersulfid beim Zusammentreffen von Kupferlösungen mit Lösungen von Schwefelantimon ¹⁾. — Es ist klar, dass der Werth einer Antimon haltigen Beize darauf beruht, wie gross die Menge Antimonoxyd ist, welche daraus durch Tannin als Lack auf die Faser niedergeschlagen wird. Um in dieser Beziehung den Werth der Natrium-Antimonglycerinlösung im Vergleiche zu Brechweinstein festzustellen, wurden folgende Versuche ausgeführt. In je eine geräumige Porzellanschale wurde ein Strängchen tannirter Baumwolle von 15 Grm. gebracht und mit destillirtem Wasser übergossen. Zu dem einen Strängchen fügte Köhler 0,19 Grm. Brechweinstein in Lösung und zu dem anderen eine solche Menge der neuen Beize, dass deren Gehalt an Antimonoxyd genau 0,19 Grm. Brechweinstein entsprach. Die Strängchen blieben hierauf 12 Stunden in der Flotte; alsdann wurden sie mit der Vorsicht ausgerungen, dass von den Bädern nichts verloren ging, und in diesen letzteren dann das noch vorhandene Antimonoxyd als Sulfid bestimmt. Aus dem Brechweinsteinbade erhielt er noch 0,0515 Grm. Sb_2S_3 entsprechend 0,1015 Grm. Brechweinstein. Vorhanden waren im Bade 0,19 Grm. des letzteren; mithin sind ausgenutzt worden: $0,19 - 0,105 = 0,0885$ Grm. oder $= 46,5$ Proc. Aus dem Antimon-Natriumglyceridbade hingegen ergaben sich 0,0375 Grm. Sb_2S_3 , entsprechend 0,0738 Grm. Brechweinstein. Vorhanden war im Bade die einer Gewichtsmenge von 0,19 Grm. Brechweinstein entsprechende Menge Antimonoxyd. Es sind also $0,19 - 0,0738 = 0,1162$ Grm. oder 61,2 Proc. ausgenutzt worden. Es ergibt sich hieraus eine bedeutend grössere Ausnutzung des Bades für Antimon-Natriumglycerid. — Als Nachtheile können gelten ihre stark alkalische Reaction sowie die Eigenschaft, dass sie der Flotte nach dem Gebrauche eine bräunliche Färbung ertheilt. Was diese letztere anbelangt, so rührt dieselbe daher, dass sich ein Theil des Tannins der Stränge mit freiem Alkali zu gerbsaurem Natron vereinigt, welches sich bekanntlich am Lichte braun färbt. Es gelingt indessen sehr leicht, die Flotte wieder für folgende Behandlungen brauchbar zu machen, wenn man ihr eine Spur Bleizuckerlösung zufügt und tüchtig umrührt; dadurch wird das Tannin als gerbsaures Blei gefällt und die Flotte ist nach dem Absitzen des Niederschlages wieder wasserhell. Bezüglich der Alkalinität der Lösung lässt sich bemerken, dass dieselbe für Baumwollfärberei ohne Bedeutung ist; sie könnte allerdings, wie zugestanden werden muss, bei der Färberei halbwollener Zeuge für

1) Vgl. Rammelsberg: Poggend. Annal. Bd. 52 S. 226.

gewisse Farbstoffe, mit denen die Wolle vorgefärbt worden ist, von ungünstigem Einflusse sein; doch liegen in dieser Beziehung bestimmte Erfahrungen nicht vor.

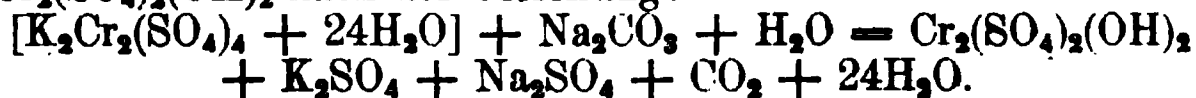
Das Verhalten der Chromoxydsalze untersuchten L. Liechti und H. Schwitzer¹⁾. Alle untersuchten Beizen wurden so dargestellt, dass ihr Gehalt an Chromoxyd im Liter jener Menge Thonerde äquivalent war, welche in 150 Grm. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ enthalten ist (vgl. J. 1883. 1079); zum Auflösen der betreffenden Salze wurde immer destillirtes Wasser benützt. — Der Bestimmung des Dissociationspunktes gewisser Beizen beim Erwärmen stellten sich solche Schwierigkeiten entgegen, dass davon abgesehen werden musste. — Auch durch Kochen bei gleichzeitiger Verdünnung liessen nur wenige der untersuchten Beizen, und zwar nur bei sehr hohen Verdünnungen ihren ganzen Chromgehalt ausfallen; es wurde daher die in der Flüssigkeit nach dem Kochen noch gelöst verbleibende Menge Chromoxyd bestimmt, und zwar für die leichter dissociirenden Beizen bei 25- und 50facher, für die schwerer dissociirenden bei 50- und 100facher, bezügl. 75facher Verdünnung. Die Ausführung dieser Bestimmungen geschah so, dass in einem Kolben eine gewisse Menge Beize mit dem betreffenden Vielfachen Wassers versetzt und das Ganze dann gewogen wurde. Hierauf wurde zum Kochen erhitzt und durch 5 Minuten im ruhigen Kochen erhalten, der Kolben dann möglichst rasch abgekühlt und durch Zugiessen von destillirtem Wasser wieder auf das frühere Gewicht eingestellt, durch ein trockenes Filter filtrirt, in einem gemessenen Theile des Filtrats das Chrom bestimmt und auf das Ganze umgerechnet. Die so erhaltenen Zahlen geben ein Bild des Verhaltens der Beizen gegen grössere Mengen kochenden Wassers und lassen wohl auch weiterhin einen Schluss auf das Verhalten derselben beim Dämpfen zu. — Um zu erfahren, wie die untersuchten Chrombeizen sich der Pflanzenfaser gegenüber beim Beizen, Trocknen und Hängen verhalten, wurde eine bestimmte Menge von Baumwollstoff durch Beizen von Hand auf ihr doppeltes Gewicht gebracht, und sodann durch 12 Stunden an einen trockenen Ort gehängt. Ein Theil davon wurde verascht, dann das in der Asche enthaltene Chromoxyd und daraus durch Rechnung die der Faser überhaupt dargebotene Menge an Chromoxyd bestimmt. Der übrige Baumwollstoff wurde sodann durch 36 Stunden in einen auf 35° erwärmten Raum gebracht, dessen Luft mit Feuchtigkeit beladen und durch Absaugen beständig erneuert wurde. Nach Verlauf der angegebenen Zeit wurde der Stoff mit destillirtem Wasser durch 6 Stunden behandelt und das Chromoxyd darin bestimmt. So ergab sich die von der Faser festgehaltene Menge Chromoxyd. — Es wurden zwei Reihen basischer Sulfate hergestellt, aus Chromalaun und aus Chromsulfat, und zwar einerseits durch Versetzen der Lösungen der normalen Salze mit einer Sodalösung von bestimmtem Gehalt, andererseits durch Lösen von gefälltem Hydrat

1) Mittheil. d. technolog. Gewerbemus. in Wien 1885 S. 27.

(basischem Carbonat) in Lösungen des Alauns, bez. des Sulfats. Bei der Abstumpfung mit Soda wurde in sehr concentrirter Lösung gearbeitet, so dass die später auf 1 Liter zu bringende Flüssigkeitsmenge nie mehr als 300 bis 400 Kubikcentim. betrug. Die in jedem Falle nöthige Menge Sodalösung wurde allmählich eingetragen. Schon bei einer Abstumpfung von 1 Mol. Schwefelsäure trat eine ziemliche Ausscheidung grüner Flocken ein, und es zeigte sich, dass dieser sich beim Kochen in der übrigen Flüssigkeit wieder auflöste. Es war deshalb nöthig, nach dem Eintragen jeder Partie der Sodalösung bis zum Verschwinden des Niederschlages zu kochen. Mit jedem neuerlichen Eintragen von Sodalösung wurde der Niederschlag beträchtlicher und die Zeit grösser, während welcher gekocht werden musste, um ihn wieder in Lösung zu bringen. Eine vorläufige Untersuchung hatte gezeigt, dass die Sulfatbeizen gegen Verdünnen empfindlich sind, und so erfüllte das Kochen noch den Zweck, die Gesamtflüssigkeit auf dem oben bemerkten Volum von 300 bis 400 Kubikcentim. zu erhalten und die durch die Sodalösung fortwährend neu hinzutretenden Wassermengen zu entfernen, was nöthig war, um zu der höchstmöglichen Abstumpfung mit Sicherheit zu gelangen. Nach dem Erkalten der betreffenden Beize wurde erst auf das verlangte Volum mit destillirtem Wasser aufgefüllt. — Das Auflösen des Chromhydroxyds im Alaun und normalen Sulfat erforderte ebenfalls bis zum Kochen gehendes Erwärmen, bez. mehr oder weniger langes Kochen. Die Farbe der Chromalaunlösung war vor dem Versetzen mit Soda oder Chromhydrat eine blaugrüne, die des Sulfats eine grüne. Beide Abstumpfungsmittel zogen die Farbe der erhaltenen Produkte in's Gelbe, und zwar um so stärker, je basischer dieselben waren. Diese Farbenänderungen blieben auch bei langem Stehenlassen bestehen. — Aus umkrystallisirtem Chromalaun wurden so in der Concentration von 224,6 Grm. Chromalaun, entsprechend 150 Grm. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ im Liter, folgende Beizen dargestellt und untersucht:

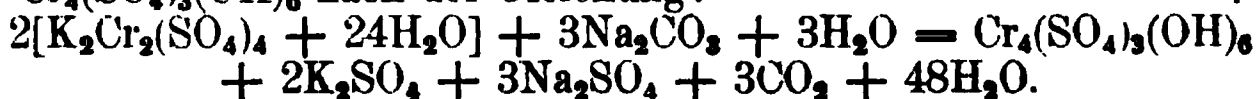
1. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ als $\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{H}_2\text{O}$, durch Lösen von 224,6 Grm. Chromalaun in Wasser und Verdünnen auf 1 Liter.

2. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ nach der Gleichung:



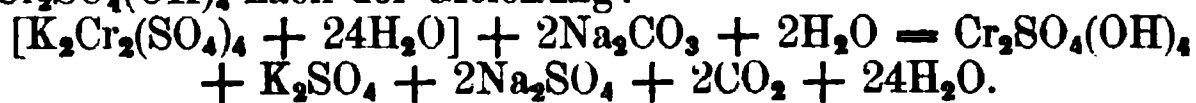
Aus 224,6 Grm. Chromalaun in Lösung und einer Lösung, enthaltend 64,31 Grm. krystallisirte Soda.

3. $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_6$ nach der Gleichung:



Aus einer Lösung von 224,6 Grm. Chromalaun und einer Lösung, enthaltend 96,46 Grm. krystallisirte Soda.

4. $\text{Cr}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4$ nach der Gleichung:



Aus einer Lösung von 224,6 Grm. Chromalaun und einer Lösung, enthaltend 128,62 Grm. krystallisirte Soda.

5. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ nach der Gleichung:



6. $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_6$ in entsprechender Weise.

Alle diese Beizen lassen sich ohne Zersetzung aufbewahren. — Zur Herstellung der Rhodanchrombeizen wurde Rhodanbaryum verwendet:



Hieraus wurden die basischen Verbindungen durch Zusatz von Soda erhalten. — Bei allen untersuchten normalen Salzen bewirkt weder Verdünnung noch Temperaturerhöhung, noch beides gleichzeitig angewendet eine Ausfällung. Beim Verdünnen trat eine solche nur bei den basischen Sulfaten ein, während von Aluminiumbeizen auch noch die basischen Sulfatacetate darauf reagiren. Dissociation beim Erhitzen zum Kochen zeigten unter bestimmten Verhältnissen gewisse basische Acetate, Sulfatacetate, Nitratacetate, während die Sulfatbeizen, die Rhodanid- und Chloridacetatbeizen dagegen unempfindlich waren. Der Eintrittspunkt der Dissociationen beim Erhitzen zum Kochen ist gewisser Umstände halber nicht bestimmbar. Von den Aluminiumbeizen zersetzten sich beim Erwärmen die Sulfate, Acetate, Sulfatacetate und Rhodanide. Gegen das Verdünnen und Kochen waren von den Chrombeizen mindestens die am stärksten basischen Salze jeder Reihe empfindlich. Beim Verdünnen und Kochen musste zur Erzielung vergleichbarer Resultate eine bestimmte Kochdauer (5 Minuten) angenommen werden. — Die Endpunkte der Dissociationen waren im Allgemeinen wegen der unvollständig stattfindenden Ausscheidung des Chroms nicht bestimmbar. Die Menge des beim Beizen, Trocknen und Hängen fixirten Chromoxyds steigt bei allen untersuchten Beizen mit der Abstumpfung, wie bei den Aluminiumbeizen; bei Beizen derselben Säure, gleicher Abstumpfung, aber verschiedener Herstellung erweist sich die Anwesenheit fremder Salze von ungünstigem Einfluss. Insbesondere vermindert anwesendes Alkalisulfat unter sonst gleichen Umständen die Menge des von der Faser festgehaltenen Chromoxyds und ist als ein die Dissociation im Allgemeinen verzögerndes Mittel anzusehen. — Die Fixation der Acetate und gemischten Acetate beim Trocknen und Hängen ist, mit Ausnahme derjenigen von diesen Beizen, welche Neigung zur Selbstzersetzung zeigen, auf den zerlegenden Einfluss der Faser allein zurückzuführen; da auch durch Verlust von Essigsäure (durch Verdunsten) bei Abwesenheit der Faser unlösliche basische Salze nicht erhalten werden. — Die grösste Menge an Chromoxyd geben die stark basischen Sulfate an die Faser ab; so hohe Zahlen wie bei gewissen Aluminiumbeizen wurden jedoch nirgends erreicht. Bei den Sulfaten wird gezeigt, dass das Verhalten der aus Alaun gewonnenen Beizen mit dem der aus Sulfat hergestellten nicht identisch ist; daraus lässt sich der Einfluss in der Beize anwesenden Kaliumsulfats und aus den Versuchsergebnissen bezüglich des Einflusses verschiedenartiger Abstumpfungsmittel auch die ähnliche Wirkung des Natriumsulfats ableiten. — Bei den Rhodanbeizen fanden sich eigenthümliche Verhältnisse bezüglich der Einwirkung grösserer Wassermengen unter den verschiedenen Versuchsbedingungen, besonders beim gleichzeitigen Verdünnen und Kochen. — Bemerkens-

werth ist die Löslichkeit des Baryumsulfats in Chromoxydsalzen, welche das gewöhnliche Verfahren der Schwefelsäurebestimmung als bei Anwesenheit und von Chromoxydsalzen nicht anwendbar erscheinen lässt. — Das Verhalten der normalen und der basischen Acetate erwies sich als dem der entsprechenden gemischten Acetate sehr ähnlich; beachtenswerth ist die denselben zukommende grosse Toleranz gegen die gewöhnlichen Fällungsmittel, eine Eigenschaft, welche die Rhodanbeizen ebenfalls besitzen. In der Passivität gegen Fällungsmittel zeigten sich Unterschiede, je nachdem die Lösung des betreffenden normalen Acetats, Nitratacetats u. dgl. frisch bereitet, längere Zeit aufbewahrt, längere Zeit zur Concentrirung erhitzt oder aus Hydroxyd bereitet worden war; dergleichen zeigten sich Unterschiede in der Haltbarkeit der aus den verschieden behandelten normalen Salzen bereiteten Beizen. — Frisch bereitetes Chromacetat ist nach kurzem Stehenlassen oder einigem Erwärmen purpurviolett und sehr widerstandsfähig gegen Fällungsmittel. Aus diesem violetten Acetat durch Abstumpfen mit Soda bereitete Beizen sind sehr haltbar. Stehenlassen, einiges Kochen (wobei Essigsäure entweicht, also basisches Salz entstehen muss) verändern die violette Farbe des Acetates mehr oder weniger in's Grüne, wobei sich gleichzeitig seine Passivität insbesondere gegen Natriumcarbonat als bedeutend zurückgegangen zeigt. Aus solchem Acetat mittels Soda in der Kälte hergestellte Beizen sind wenig haltbar; durch gelindes Erwärmen nach dem Zufügen des einen Theiles des Natriumcarbonats werden sie jedoch haltbarer. Das Verhalten der Beize $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3$ ist für diese Verhältnisse besonders lehrreich. Die Passivität gegen Aetznatron ist bei allen diesen veränderten Formen des normalen Acetats so ziemlich dieselbe. — Die basischen Sulfate sind mit der Abstumpfung steigend gelbgrün gefärbt. Basische Acetate, Nitratacetate u. dgl. sind, wenn aus frisch bereitetem normalem Salze mittels Soda hergestellt, sämmtlich violett gefärbt. Werden diese basischen Acetatbeizen aber aus durch Stehenlassen u. dgl. verändertem normalem Salze erzeugt, so erscheinen nur die basischeren von ihnen und zwar erst nach dem Erwärmen violett; wobei ein färbender Einfluss des entstandenen Natriumacetats, welcher auch bei anderen Gelegenheiten constatirt wurde, nicht zu verkennen war. Die Lösung des Chromhydroxyds in Aetznatron, aus welchem Material auch immer erzeugt, war stets gelbgrün.

E. Lauber und C. Weinreb¹⁾ empfehlen das chlorsaure Chromoxyd (vgl. J. 1877. 957) in folgender Weise herzustellen: Eine Lösung von 60 Kilogramm Chromalaun in 80 Liter heissem Wasser wird mit einer Lösung von 20 Kilogramm Ammoniaksoda in 60 Liter Wasser gefällt und der entstandene Niederschlag mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Nachdem der Niederschlag gut abgetropft ist, löst man denselben kalt in 10 Kilogramm Schwefelsäure von 66° B., wobei man Sorge zu tragen hat, dass ein kleiner Theil des Niederschlages ungelöst bleibt, um die Anwesenheit von freier Schwefelsäure zu vermeiden. Man filtrirt von dem zurückgebliebenen Niederschlage ab und gibt eine

Lösung von 22 Kilogrm. chlorsaurem Kali in 50 Liter Wasser zu. rührt gut durch und lässt einige Tage an einem kühlen Orte stehen. Das schwefelsaure Kali krystallisirt aus und in der Lösung bleibt das chlorsaure Chromoxyd, gemischt mit chlorsaurem Natron, welches von dem im gefällten Chromoxydhydrate befindlichen Natron herrührt, da bekanntlich bei der Fällung von Chromsalzen mit fixem Alkali stets von dem letzteren bedeutende Mengen chemisch gebunden zurückgehalten werden. Will man ein von chlorsaurem Alkali möglichst freies chlorsaures Chrom, so nimmt man die Fällung des Chromalauns mit Potasche anstatt mit Soda vor; es krystallisirt dann das entstehende schwefelsaure Kali mit dem aus dem chlorsauren Kali entstehenden Sulfat gleichzeitig aus. Das auf diese Weise dargestellte chlorsaure Chromoxyd hat, abgesehen von dem Gehalte an Alkalisalz ganz die Eigenschaften des von Storck u. Coninck (J. 1878. 1135) beschriebenen, nicht basischen chlorsauren Chromoxydes. — Diese „Oxydationsbeize“ eignet sich vorzüglich zur Darstellung von Dampfcahou, in Folge dessen also auch von Dampf-Chrombraun. Zur Anwendung von Dampfschwarz mit Blauholz eignet sie sich weniger, da zur Fixation des Hämatoxydins eine blosse Oxydation nicht genügend ist, sondern noch ein Metalloxyd zur Bildung des schwarzen Farblackes nothwendig ist. — Ein ziemlich lebhaftes Cachou erhält man nach folgender Vorschrift:

Dampfcahou mit Oxydationsbeize.

250 Grm. Cachoulösung von 22° B.,
 60 Grm. Weizenstärke,
 60 Grm. dunkel gebrannte Stärke,
 200 Grm. Wasser werden gekocht und nach dem Erkalten:
 200 Grm. Oxydationsbeize 17° und
 100 Grm. essigsäure Thonerde 20° hinzugefügt.

Cachoulösung 22° B.

1 Kilogrm. Ballencachou (entweder Terra japonica oder sogen. präpar. Cachou),
 0,5 Liter Wasser,
 1 Kilogrm. Essigsäure 2° B.

Dampfpuce mit Oxydationsbeize:

10 Liter holzessigsäure Thonerde 10°,
 30 Liter Cachoulösung 22°,
 1,5 Kilogrm. Rubin N (Berliner Aktiengesellschaft),
 11 Liter Essigsäure 6°,
 13,5 Kilogrm. Weizenstärke,
 3,75 Liter Blauholzextract von 20° B.,
 2 Liter Quercitronextract 20° B.,
 16 Liter Wasser,
 1,5 Liter Tragantschleim (zu 62 Grm.) werden gekocht und in der Kälte:
 42,75 Liter Oxydationsbeize 17° B. und
 2 Liter Türkischrothöl von 54 Proc. Sulfosäure eingerührt.

Der Zusatz der Oxydationsbeize zu den Druckfarben, das sogen. „Ausschärfen“, geschieht am vortheilhaftesten unmittelbar vor dem Drucke. Uebrigens hält sich die Druckfarbe mehrere Tage.

Man druckt diese Farben auf mit 7 Proc. Türkischrothöl behandelte Waare, wobei man langes Stehenbleiben auf den Platten in der Mansarde

zu verhüten hat, und sorgt dann für gründliche Oxydation. Die in der Druckfarbe enthaltene Thonerde verhindert hierbei das Angreifen der Faser durch entweichendes Chlorperoxyd und, damit letzteres die unbedruckten Stellen nicht angreife, wie dies beim Anilinschwarz sehr oft der Fall zu sein pflegt, ist eben für rasche Entfernung dieses Gases zu sorgen, wozu sich der Mather und Platt'sche Vordämpfer am besten eignet. Wegen des aus der Druckfarbe leicht auskrystallisirenden Catechins hat die Farbe Neigung, sich in die Gravur einzusetzen, weshalb mit kreisender Bürste und mit Gegenbürste zu drucken rathsam ist. Nach erfolgter Oxydation wird gedämpft und zwar lässt man 5 Minuten den Dampf voll durchstreichen, um die entstehenden flüchtigen Gase zu entfernen, worauf man durch Abschliessen des Dampfausströmungshahnes den Druck bis zu 0,5 Atmosphären steigen lässt. Bei dieser Spannung verbleibt man 5 Minuten, schliesst dann die Dampfzuströmung ab. und lässt durch Oeffnen des Ausströmungshahnes die Spannung sinken. Nach dem Dämpfen führt man durch Brechweinstein, wäscht in der Kufe, bis das Waschwasser nahezu farblos abfließt, und seift dann $\frac{1}{2}$ Stunde kalt mit 4 Grm. Marseiller Seife auf 1 Liter oder mit der entsprechenden Menge Elaïnseife. Dieses kalte Seifen ist nothwendig, um etwas in die Seifenlösung übergehendes Rubin am Ausfärben auf die Begleitfarben, besonders Alizarinroth und Rosa, helles Methylenblau, Albuminchromfarben u. a., zu verhindern. Nun wird wieder gewaschen, getrocknet und der Waare bis zur Erreichung von reinem Weiss ein Trockenchlor gegeben. Es wurde hierbei ein 2 bis 3maliges Chloren von einer Stärke bis zu 0,4° B. vorgenommen, ohne dass das Braun irgendwie an Lebhaftigkeit eingebüsst hätte. — Nach erfolgter Appretur lässt man die Waare einspritzen und bis zur gründlich erfolgten Abkühlung in der kalten Hänge verweilen, wodurch sich Roth und Rosa von dem Nachtheile des öfteren Chlorens wieder erholen. Durch Chromiren hervorgebrachte Cachoutöne kann man sehr leicht durch geeignete Mischungen von Alizarin oder von Nitroalizarin mit verschiedenen Farbholzextracten ersetzen; man kann so beliebige Cachoutöne von gelbem bis röthlichem Stich herstellen. Sehr schöne, lebhafte, röthliche Dampfcachous stellen Verff. aus alter Alizarindruckfarbe, welche in 1 Liter etwa 140 Grm. 20-procentiges Alizarin enthält, durch folgende Mischung dar:

Cachou A R.

12 Kilogrm. alte Rothdruckfarbe (gleichgültig ob Rhodan-, oder Acetatbeizen),

1,5 Liter Quercitronextract 20° B. und

2,5 Liter essigsaures Chrom 25° B.

Cachou L A.

3,5 Kilogrm. Weizenstärke,

0,5 Kilogrm. Mehl,

6,0 Liter Wasser,

6,0 Kilogrm. Alizarin gelbst. 20proc.,

12,0 Liter Quercitronextract von 30° B.,

4,0 Liter Tragantschleim (zu 62 Grm.),

3,0 Liter Essigsäure 8° B.,

1,0 Liter Tournantöl werden gekocht, dann kalt zugefügt:
 6,0 Liter essigsaures Chrom 20° und
 1,5 Liter essigsauren Kalk 17°.

Cachou G B.

1,875 Kilogrm. Nitroalizarin 20proc.,
 0,675 Liter Wasser,
 4,000 Kilogrm. Stärkeverdickung,
 1,000 Liter Kreuzbeerextract von 20° B.,
 0,420 Liter essigsaurer Kalk 15° B.,
 1,000 Liter essigsaures Chrom 20° B.,
 0,100 Kilogrm. rothes Blutlaugensalz in:
 0,600 Liter kochendem Wasser gelöst.

Diese Cachous werden je nach gewünschtem Tone mit Stärkeverdickung vermischt.

Ein gelbstichiges Cachou ist folgendes:

Cachou G N.

6,000 Kilogrm. Stärkeverdickung (mit Oel und Essigsäure).
 0,650 Kilogrm. Quercitronextract von 20° B.,
 0,080 Kilogrm. essigsaurer Kalk 15° B.,
 0,140 Kilogrm. Nitroalizarin 20proc.,
 0,080 Kilogrm. Kreuzbeerextract 20° B.,
 0,320 Kilogrm. essigsaures Chrom 25° B.,
 0,026 Kilogrm. rothes Blutlaugensalz in:
 0,200 Liter Wasser gelöst.

Es lassen sich auf diese Weise nicht nur sämtliche Chromartikel sehr schön und bequem herstellen, sondern auch solche Waaren, welche wie die Vereinigung von Methylenblau mit Dampfbraun im Wege des Chromirens nicht hergestellt werden konnten.

R. Silberberg (Amer. P. Nr. 320 821) empfiehlt als Beize für Anilinfarben eine Lösung von oxalsaurem Chrom mit Aetznatron.

In der Sitzung des Comité de chimie de Mulhouse vom 14. Januar 1885 zeigt H. Köchlin, wie sich das aus alkalischer Lösung fixirte Chromoxyd gegenüber den verschiedenen in der Färberei gebräuchlichen Farbstoffen verhält. Der Stoff wurde 2mal durch folgende Beize genommen, wobei vor dem zweiten Beizen derselbe 2 Stunden sich selbst überlassen wurde: 1 Raumtheil essigsaures Chrom 16°, 3 Th. Wasser, 2 Th. Aetznatron 38°, $\frac{1}{16}$ Th. Glycerin. (Der letztere Zusatz hat den Zweck, den Mordant vor vorzeitiger Fällung zu bewahren.) — Nach dem Beizen wird das Zeug einige Stunden liegen gelassen und dann gründlich gewaschen. Das Ausfärben des (nicht getrockneten) Gewebes geschah vergleichsweise unter Zusatz verschiedener Stoffe, nämlich von Alaun, Alaun und Chromalaun, Chromalaun allein, Zinnsalz, Leim. Ein Theil der erhaltenen Muster wurde gedämpft und schliesslich die Hälfte aller Zeugproben bei 60° geseift. Auf diese Weise wurden nahezu 2000 Proben gemacht. 0,1 Meter wurden in 0,25 Liter Bad gefärbt und dabei die Temperatur bis auf 80° getrieben. — Die Farbstoffe, für welche die oben genannten Zusätze ohne Vortheil blieben, waren die folgenden: Fuchsin (Rosanilinchlorhydrat $C_{20}H_{20}N_3Cl$), Violett Poirrier 140 (methylyrtes Pararosanilin), Malachitgrün (Chlorzinkdoppelsalz des Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols), Phosphin (Chlorhydrat des

Diamidophenylacridins), Gallocyanin (Einwirkungsprodukt von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure), Methylenblau (Chlorzinkdoppelsalz des Reactionsproduktes von Fe_2Cl_6 auf mit H_2S reducirtes Nitrosodimethylanilin), Orseille, Blauholz, Nitroalizarin, Alizarinblau S (das mit NaHSO_3 verbundene Dihydroxyderivat des Anthrachinoleinchinons), Kreuzbeeren, Quercitron, Cörulein. (Einwirkungsprodukt der H_2SO_4 auf das aus Pyrogallussäure und Phtalsäureanhydrid entstandene Gallein.) — Diejenigen Farbstoffe, bei welchen der Zusatz des gleichen Gewichtes Chromalaun einen günstigen Einfluss ausübte, waren: Bismarckbraun (Triamidoazobenzol, hervorgegangen aus der Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures Metaphenylendiamin), Coupier's Grau (erzeugt durch Behandlung von Anilin mit Nitrobenzin in Gegenwart von Eisen und Sulfonirung), Victoriablau (neuer Farbstoff, entstanden durch Einwirkung von α -Phenylnaphtylamin auf Tetramethyldiamidobenzophenon); dieser Farbstoff erfordert sein 20faches Gewicht an Chromalaun; Cochenille, bläuliches Eosin (Alkalisalz des Tetrajodfluorescein), Alkaliblau (triphenylanilinmonosulfosaures Natron). — Die Farbstoffe, welche besser ausgaben bei Zusatz von 25 Proc. Zinnsalz, waren: Ponceau 3R (Einwirkungsprodukt des diazotirten Aethylxylidins auf β -Naphtolbisulfosäure R in alkalischer Lösung), Bordeaux S (entstanden aus diazotirtem α -Naphtylamin und Bisulfosäure R wie beim Ponceau 3R), Bengalrosa (Alkalisalz von Bichlortetrajodfluorescein), Roccellin (diazotirte Naphtionsäure, mit β -Naphtol in alkalischer Lösung verbunden), Eosin (Kalisalz des Tetra-bromfluoresceins), Orange II (diazotirte Sulfaninsäure mit β -Naphtol), Indigocarmin (Bisulfosäure des Indigotins), Cochenille, Kreuzbeeren. Alle diese Färbungen gewinnen beim Dämpfen an Lebhaftigkeit und Beständigkeit. — Solche Farbstoffe, welche unter diesen Umständen sogar dem Seifen bei 60° widerstanden, waren: Bismarckbraun, Malachitgrün, Victoriablau, Gallocyanin (auch ohne Dämpfen seifebeständig), Cochenille, Blauholz, Alizarin, Nitroalizarin, Kreuzbeeren, Quercitron, Cörulein, Eosin, Bengalrosa. Folgende 3 Farbstoffe ergaben einen negativen Erfolg: Auramin (Einwirkungsprodukt von NH_3 auf Tetramethyldiamidobenzophenon), Safranin (Paratoluyldiamin und Orthotoluidin zusammen oxydirt), Alizarinblau. — Das wichtigste Ergebniss bei diesen Versuchen war das mit Ponceau 3R auf Wolle bei Gegenwart seines Gewichtes Chromalaun erhaltene. Das erzielte Roth erhält durch Dämpfen genügende Beständigkeit, um dem Seifen bei 75° zu widerstehen.

Die neueren Mittel der Chrombefestigung bespricht H. Schmid¹⁾. Derselbe fällt Chromalaun mit Soda und löst den Niederschlag in Natronlauge. Der alkalische Chrommordant ist leider nicht haltbar; nach 1 bis 2 Tagen findet vollständige Fällung in der Flüssigkeit statt. Dieselbe kann allerdings durch Zusatz von Glycerin auf längere Zeit hinausgeschoben werden, doch muss mit letzterem sehr vorsichtig umgegangen werden, indem bei einer zu starken Gabe die

1) Chem. Zeit. 1885 S. 1373; Dingl. polyt. Journ. 258 S. 458.

Faser kein Chromoxyd mehr zurückhält. Da in Gegenwart eines starken Ueberschusses von Aetznatron die Chromlösung klar bleibt, so hat Schmid vorgezogen, die Haltbarkeit des bleibenden Mordants in der Weise zu erreichen, dass er sie nach der Operation mit einem bekannten Ueberschusse von Lauge versetzte und denselben für eine neue Beizoperation mit der entsprechenden Menge Chrompaste wieder abstumpfte. In allen Fällen wird man nie mehr wie die nöthige Menge Beizbad auf einmal bereiten. Je caustischer im Allgemeinen die Chromlösung ist, desto besser beizt sie; bei einer unzureichenden Menge von NaOH scheidet sich, trotz vollständiger Lösung, kein oder ungenügendes Chromoxyd ab; auf der anderen Seite erleidet bei zu weit getriebener Causticität die Faser eine starke Contraction. Letztere findet bei diesem Beizverfahren immer statt, aber, in bescheidenem Maasse ausgeübt, ist sie insofern nicht unwillkommen, als durch eine eigentliche Wirkung der Mercerisation die Faser dabei an Festigkeit gewinnt. Zarte Musselgewebe wurden durch die alkalische Chrombeizung fast unzerreissbar. — Immerhin muss bei der Handhabung der caustischen Chrombeize mit Vorsicht vorgegangen werden, da dieselbe schmerzhaft Wunden hervorbringen kann. Geschieht das Beizen des Baumwollstranges von Hand, so müssen Kautschukhandschuhe getragen werden. Besser würde man sich der heutzutage vielerorts angewendeten Beizmaschinen für Garnstrang bedienen. — Anstatt das Chromoxyd durch längeres Liegen der aufgerollten Waare zu fixiren, wurde derselbe Zweck in viel kürzerer Frist durch ganz kurzes Dämpfen erreicht. Die 1 bis 2 Minuten dauernde Passage durch den Mather und Platt'schen Apparat würde hierzu genügend sein; bei 100° schlägt sich alles Chromoxyd aus seiner Lösung nieder. Das auf der Faser haftende Chromoxyd hält etwas Natron gebunden zurück, welches man ihm durch Waschen nicht entziehen kann und das man durch Erhitzen mit Salmiaklösung leicht erkennt. Der Mordant ist daher zu betrachten als ein sehr saures Natriumchromit, d. h. Verbindung von Cr_2O_3 und Na_2O , worin das erstere die Rolle der Säure spielt. — Die Eigenthümlichkeit der Chromoxydsalze, gewissen anderen damit gemischten Metallsalzen die Fähigkeit zu ertheilen, sich ebenfalls in einem Ueberschusse von caustischem Natron zu lösen, gestattete, neben dem Chrom nicht unbedeutende Mengen von z. B. Kupfer-, Eisen-, Manganhydroxyden auf der Faser niederzuschlagen, indem letztere diese Oxyde ebenfalls beim blossen Contacte anzieht. Die blassmeergrüne Farbe des Chromoxydes wird hierbei z. B. durch das Kupferoxyd bedeutend gedunkelt und ins Grasgrüne gezogen. Diese mitfixirten Metalloxyde üben natürlich beim Färben einen mehr oder weniger modificirenden Einfluss auf die erhaltenen Farbentöne aus. Das Kupferhydroxyd allein in NaOH unter Zusatz einer genügenden Menge Glycerin gelöst, schlägt sich bei der Berührung mit der Pflanzenfaser darauf nieder und erzeugt einen zarten himmelblauen Ton; es färbt sich in Gallocyaninlösung rothviolett an (vgl. J. 1884. 1116).

Die H. Köchlin'sche Vorschrift zur Befestigung von Eisen-

oxyd auf der Pflanzenfaser besteht bekanntlich im Tränken mit folgendem Bade: 2 Th. Eisennitrat, 2 Th. Natronlauge von 38° und 1 Th. Glycerin. Nach einiger Zeit findet sich alles Oxyd auf der Faser niedergeschlagen, so dass gewaschen werden kann. S. Balanche¹⁾ erinnert daran, dass ein ähnliches Bad, welches an Stelle von Natron einfach Ammoniak enthielt, schon seit 1869 in einer Druckerei des Elsasses verwendet wurde und dazu diente, verschiedene Chamoistöne auf Futtertuch u. dgl. hervorzubringen. Zu diesem Behufe foulardirt man in folgender Lösung: 20 Th. Eisennitrat von 40°, 60 Th. Glycerin, 20 Th. Ammoniak, entsprechend mit Wasser verdünnt. Hierauf lüftet man behufs Verflüchtigung des Ammoniaks; das Eisenoxyd bleibt unlöslich auf dem Gewebe zurück. Das concentrirte Chamoisbad, dadurch hergestellt, dass man erst Eisensalz und Glycerin mischt und dann das Ammoniak zugibt, wird in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt und erst im Augenblicke der Verwendung je nach der zu erreichenden Färbung mit mehr oder weniger Wasser verdünnt. Die Glycerin haltige ammoniakalische Eisenlösung vermag Baumwolle nicht in Art der Kupferoxydammoniaks aufzulösen.

Nach J. Barnes²⁾ kann Titansäure als Beize verwendet werden. Ein für Türkischroth vorbereiteter Stoff mit wässriger Lösung von Titanchlorid und Natriumacetat getränkt und nach dem Trocknen durch ein 70° warmes Bad geführt, erhielt durch Alizarin eine rothe Farbe, die etwas stumpfer war und mehr ins Blaue spielte als wenn Thonerde als Beize verwendet war.

C. Reber³⁾ benutzt die Eigenschaft einiger der aminartig constituirten künstlichen Farbstoffe, durch Blutlaugensalz gefällt zu werden, zur deren Fixirung auf der Pflanzenfaser. Fügt man z. B. zu einer Lösung von Anilinviolett eine Lösung von gelbem oder rothem Blutlaugensalz, so findet vollständige Fällung des Farbstoffes in Form eines schön violetten Lackes statt, welcher wahrscheinlich das Kaliumferrocyanür bezieh. Ferricyanür des Methylosanilins darstellt. Dasselbe tritt beim Fuchsin, Methylenblau u. s. w. ein.

Um diese Fällung auf dem Gewebe auszuführen, foulardirt man letzteres in einer Lösung von 10 bis 20 Grm. gelbem oder rothem Blutlaugensalz in 1 Liter und trocknet. Auf das so vorbereitete Gewebe druckt man den verdickten Farbstoff, verhängt während 24 Stunden und dämpft noch leicht zur Vervollständigung der Fixirung, welche übrigens schon unmittelbar nach dem Drucke eintrat. Ein Durchnehmen durch den Mather u. Platt'schen Apparat genügt zu diesem Behufe. Saure Dämpfe dürfen im Dampfkasten nicht vorhanden sein, da sonst das Weiss durch Berlinerblaubildung verdorben wird. Ein derartiger Uebelstand könnte übrigens auch durch Zugabe gewisser neutralisirender Salze zum Blutlaugensalzbade vermieden werden. Nach dem Dämpfen wäscht man

1) Bullet. de Rouen 1884 S. 755.

2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 310.

3) Bullet. de Rouen 1884 S. 768; Dingl. polyt. Journ. 256 S. 43.

und seift. — Gelbes und rothes Blutlaugensalz verhalten sich übrigens verschieden in Bezug auf Befestigungskraft; so geben Methylenblau und Violett die dunkelsten und widerstandsfähigsten Färbungen mit rothem Blutlaugensalze, während das Fuchsin schönere Töne mit dem gelben Salze erzeugt. — Um die beizende Kraft der Eisencyanverbindungen zum Ausfärben vorher damit bedruckter Stoffe zu verwenden, hat C. Reber auf den Vorschlag von H. Schmid dieselben in Form unlöslicher Schwermetallsalze, namentlich des Zinksalzes, auf dem Gewebe niedergeschlagen. In der That zieht das Ferrocyan- wie das Ferricyanzink, durch doppelte Umsetzung auf der Faser gefällt, beim Färben die Farbstoffe unter Bildung beständiger Lacke an. Man druckt für dunkle Farben rothes, für gewöhnliche Farben gelbes Blutlaugensalz auf z. B. 700 Grm. dickes Gummiwasser, 80 Grm. rothes Blutlaugensalz, gelöst in 200 Grm. Wasser. Man trocknet und zieht durch Zinksulfat 30 bis 35 Grm. im Liter. Zusatz einer gewissen Menge essigsauren Natrons zum Zinksulfate wirkt günstig. Hierauf wäscht man, färbt aus, seift und chlort. Hiernach könnten also die Eisencyanverbindungen in gewissen Fällen die Gerbsäure und zwar in ökonomischer Hinsicht mit Vortheil bei der Befestigung basischer Farbstoffe ersetzen. Reber fügt noch hinzu, dass die Niederschläge, welche die basischen Farbstoffe mit den Cyanverbindungen geben, auch als plastische, mit Eiweiss fixirbare Farben nützliche Verwendung finden könnten.

J. Wolf¹⁾ bespricht die Anwendung des kohlensauren Ammons zur Fixirung von Thonerdebeizen auf Baumwolle. Früher wurde allgemein zur Fixirung von Beizen Kuhkoth mit Zusatz von Kreide angewendet, und dient derselbe auch jetzt noch häufig dazu, speciell bei gedruckten Mordants seiner reinigenden Wirkung wegen. Die Anwendung desselben hat jedoch sehr viel Unangenehmes, und suchte man längst, ihn durch alkalische Silicate, Phosphate und Arseniate zu ersetzen, da man speciell den Phosphaten neben den organischen Substanzen die günstige Wirkung des Kuhkoths zuschrieb. Vom theoretischen Standpunkte aus scheint jedes Alkali oder alkalische Salz, welches die Thonerde zu fällen vermag, zur Fixirung geeignet. In der Praxis sind jedoch nur wenige derselben anwendbar; so gibt z. B. Soda bei Thonerdelösungen im Becherglase unter Berücksichtigung gewisser Vorsichtsmaassregeln eine quantitative Fällung, auf der Faser gibt sie jedoch sehr schlechte Resultate. Während man im Becherglase die zur Fällung nothwendige Menge Alkali berechnen kann, fehlt bei der Fixirung auf der Faser jeder Anhaltspunkt betreffs der Concentration des Fixirbades. — Man kann sich den Vorgang bei der Bildung unlöslicher Verbindungen auf der Faser nach Liechti ungefähr in der Weise vorstellen, dass man sich das Fixir- oder Farbbad in unendlich dünne parallele Schichten zerlegt denkt. Zwischen solche Schichten komme nun der z. B. mit der Beize getränkte Stoff. Ist dieser noch feucht, so wird sich die Beiz-

1) Mittheil. des technolog. Gewerbemus. in Wien 1885 S. 100.

lösung, die ja auf der Faser noch in unveränderter Form vorhanden ist, mit dem Fixirbad umsetzen und die Fällung wird grossentheils ausserhalb der Faser, im Bade stattfinden. Wenn der Stoff jedoch getrocknet wurde, wird die Einwirkung auf und innerhalb der Faser stattfinden, wenn das auf ihr befindliche Salz die nöthige Menge des Fällungsmittels in den nächsten angrenzenden Flüssigkeitsschichten vorfindet. Ist in denselben eine zu geringe Menge enthalten, so wird der auf dem Stoff noch in löslicher Form sich befindliche Antheil Metallsalz sich lösen und dann ausserhalb der Faser gefällt werden, indem er erst in weiteren Schichten des Fixirbades die nothwendige Menge des Fällungsmittels findet; die Concentration dieser Bäder spielt daher eine sehr wichtige Rolle. Man kann dies leicht in der Weise zeigen, dass man ein mit Eisenchlorid getränktes Gewebe sogleich feucht in ein Bad von gelbem Blutlaugensalz bringt. Findet das leicht lösliche Eisenchlorid in den nächsten Schichten nicht die zur Umsetzung und Bildung von Berlinerblau nöthige Menge Blutlaugensalz, so wird es von der Faser zum Theil gelöst austreten und erst in den weiteren Schichten gefällt werden. Wenn sich im Bade die nothwendige Menge Blutlaugensalz befindet, so wird sich trotzdem nur ein Theil des Niederschlags auf der Faser fixiren, weil hier noch die Wirkung des Wasser hinzukommt, d. h. die Bildung des Berlinerblaus wird zum Theile nicht auf und in der Faser, sondern in den Schichten des Lösungswassers des Eisenchlorides geschehen, welcher Blauantheil von der Faser nicht mehr angezogen werden kann. Bringt man dagegen die mit der Lösung des Eisensalzes getränkte und hierauf getrocknete Faser in die hinreichend concentrirte Lösung des Blutlaugensalzes, so wird wohl der grösste Theil des Niederschlages auf der Faser fixirt werden. — Wenn andererseits zu viel Fällungsmittel in den angrenzenden Schichten der Flüssigkeiten enthalten ist, so kann dieses von schädlichem Einflusse auf die Fixirung sein, wenn es auf das Metallhydrat lösend oder überhaupt ungünstig wirken kann, welches erstere bei der Anwendung von Carbonaten fixer Alkalien zur Fixirung von Thonerdebeizen wahrscheinlich der Fall ist; die Löslichkeit des Aluminiumhydrates in Soda ist zwar eine geringe, wird aber auf der Faser durch die äusserst feine Vertheilung desselben erleichtert. Bei Anwendung von Ammoniak werden sich ähnliche Uebelstände ergeben, da ja auch in diesem das Aluminiumhydrat löslich ist und man, wie bekannt, im Becherglase erst nach vollständiger Vertreibung des Ammons durch Kochen eine vollständige Fällung erzielen kann. Es wurde daher die Anwendung des kohlensauren Ammons zur Fixirung versucht. Man erhält durch Fällung mit demselben stark basische unlösliche Carbonate, und ist das Hydrat in demselben nur in ganz geringer Menge löslich. Die Anwendung dieses Fixirmittels hat den Vortheil, dass man reines Aluminiumhydrat, von dem nur ein kleiner Theil an eine schwache Säure (Kohlensäure) gebunden ist, auf der Faser erhält, während man bei Anwendung der bisher üblichen Kuhkothsurrogate basische Phosphate, Arseniate u. dgl. erhält, Salze, deren Säuren viel schwerer durch Alizarin

oder überhaupt Farbstoffe saueren Charakters verdrängt werden, d. h. viel langsamer anfärben. Nach den ausgeführten Versuchen zeigte sich das Ammoniumcarbonat besonders bei den rhodanhaltigen Beizen von günstiger Wirkung, und ist es überhaupt der Anwendung von Silicat und Ammoniak vorzuziehen und gleichwerthig dem Natriumphosphat und -arseniat; gegen ersteres hat es den Vortheil, dass es nicht so trübe Töne liefert. Auch wäre Ammoniumcarbonat bei sonst gleicher Wirkung dem Arseniat vorzuziehen, weil letzteres seiner Giltigkeit wegen irgend einmal beanstandet werden könnte. — Es zeigte sich bei der Aluminiumacetatbeize, dass mit 5 und 10 Grm. im Liter gleiche Resultate erzielt werden, und dass ein Fixiren bei 50° bessere Resultate gibt, als ein solches bei 25°. Bei 20 Grm. Carbonat im Liter ist die Wirkung eine noch viel günstigere, und am besten bei 40 Grm., und zwar warm; bei 80 Grm. tritt eine kleine Abnahme ein. Im Allgemeinen sind bei dieser Beize die erhaltenen Resultate ziemlich gleich, da dem Fixirbad nur eine geringe Aufgabe zufällt, und bei der geringen Löslichkeit des Aluminiumhydrates in den angewendeten Reagentien konnte auch von dem auf der Faser befindlichen nur wenig losgelöst werden. — Bei der Sulfatacetatabeize zeigt sich ebenfalls eine Steigerung der Intensität mit der Zunahme der Concentration, und ist sie am grössten bei 40 Grm., sowohl kalt wie warm, ohne dass sich hier bei grösserer Concentration eine Abnahme zeigt. Bei der basischen Sulfatrhodanatbeize werden bereits in schwächerer Concentration gute Resultate erhalten, es zeigen die warm fixirten Proben einen zwar dunkleren, aber etwas trüberen Ton. Die basische Rhodanatbeize gibt ebenfalls schon mit den schwächeren Fixirbädern gute Resultate, und zeigen die mit 80 Grm. Carbonat fixirten den trüberen Ton, während die Fixirbäder mit 10, 20 und 40 Grm. Carbonat kalt fast gleich gut wirken wie warm.

L. Liechti und W. Suida¹⁾ geben weitere Beiträge zur Theorie des Alizarinrothes. Wird reines Aluminiumhydrat mit Wasser und Alizarin allein erhitzt, so tritt selbst nach mehrstündigem Kochen keine Veränderung (Lackbildung) ein; durch Aether kann dem Gemenge alles Alizarin entzogen werden und es bleibt das reine Hydrat zurück. Um zu versuchen, ob nicht doch unter gewissen Bedingungen sich Aluminiumhydrat mit Alizarin zu verbinden vermöge, wurden dieselben im zugeschmolzenen Rohre während 12 Stunden bei 150° erhitzt (auf 1 Mol. Al_2O_3 3 Mol. Alizarin); auch hierbei trat keine Veränderung ein. Es können jedoch ebenfalls Aluminiumalizarate erhalten werden, wenn Hydrat mit Alizarin und Ammoniak erwärmt und hierauf vorsichtig mit einer Säure, z. B. Essigsäure, neutralisirt wird; ebenso tritt die Verbindung ein durch Erwärmen von Hydrat und Alizarin in concentrirter Natriumacetatlösung. — Normales Aluminiumalizarat, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_3$, wurde durch doppelte Zersetzung von Aluminiumsulfatlösung mit ammoniakalischer Alizarinlösung als purpur-

1) Mittheil. des technolog. Gewerbemus. 1885 S. 1.

rother zarter Niederschlag erhalten. Durch Decantiren wurde zunächst die Lösung von Ammoniumsulfat entfernt und dann der Niederschlag auf dem Filter zu sammeln und auszuwaschen gesucht; in dem Maasse, als die Salzlösung durch destillirtes Wasser ersetzt wurde, ging aber der Niederschlag mit schön rother Farbe in Lösung. Das erste noch farblose Filtrat enthielt keine Spur Thonerde. Der Niederschlag wurde nun mit reinem Wasser gewaschen, bis keine Schwefelsäure im Filtrat nachzuweisen war und hierauf nochmals ein wässriger Auszug hergestellt; dieser Auszug wurde eingedampft und der Rückstand, eine purpurschwarze Masse, bei 105° getrocknet und analysirt; 0,1098 Grm. Substanz verloren beim Glühen 0,0948 Grm. (Alizarin) und hinterliessen 0,0150 Grm. Thonerde. Diesen Zahlen entspricht die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_{2,9}$. Der gewaschene Niederschlag löst sich nun in hinreichender Menge Wasser, besonders aber leicht in der Wärme, vollkommen auf und gibt eine schön rothe Lösung. Ebenso löst sich selbst der bei 105° getrocknete Niederschlag leicht beim Erwärmen in destillirtem Wasser auf, auch Alkohol bringt denselben leicht in Lösung. Die wässrigen Lösungen gerinnen durch das Hinzufügen von Kochsalz oder anderen neutralen Alkalisalzen sofort. Durch schwache Säuren wird Aluminiumalizarat leicht zerlegt. Durch Alkalien, besonders aber durch Ammoniak wird dasselbe ungemein leicht ohne Veränderung gelöst, ja durch Ammoniakdünste zerfliesst die Verbindung förmlich. — Alizarin verhindert die Fällung von Aluminiumhydrat durch Ammoniak. Fügt man zu irgend einer Aluminiumsalzlösung zunächst Alizarin und dann Ammoniak im Ueberfluss hinzu, so tritt bei einiger Verdünnung keine Fällung ein; in concentrirter Lösung tritt mitunter ein geringes Aussalzen ein, der entstandene Niederschlag löst sich jedoch sofort auf Hinzufügen von Wasser, eventuell von etwas Ammoniak. Diese ammoniakalischen Lösungen sind schön purpurroth gefärbt, lassen beim genauen Neutralisiren mit Säuren wieder das Aluminiumalizarat fallen, und beim Verdunsten der Lösung bleibt ebenso wieder normales Aluminiumalizarat zurück. Mit Seifen oder Türkischrothöl lassen sie sich mischen, ohne dass Aluminiumseifen entstehen. Das trockene, reine normale Aluminiumalizarat stellt ein purpurschwarzes Pulver dar. Beim Erhitzen desselben mit destillirtem Wasser im zugeschmolzenen Rohre während 4 Stunden auf 150° verlor dasselbe seine Löslichkeit in Wasser vollständig, die genauere Prüfung ergab, dass sich unter Austritt von Alizarin basisches Aluminiumalizarat gebildet hatte. — Von den basischen Aluminiumalizaraten bildet $\text{Al}_2(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)_{1,5}(\text{OH})_3$, dargestellt durch doppelte Zersetzung von Aluminiumsulfatlösung mit ammoniakalischer Alizarinlösung in den entsprechenden Verhältnissen, einen schön rothen Niederschlag, welcher beim Eintrocknen ein braunrothes Pulver gibt. Der Niederschlag ist in Wasser unlöslich, zerfliesst dagegen in Ammoniakflüssigkeit und gibt eine schöne rothe Lösung, welche sich analog der entsprechenden Lösung des normalen Aluminiumalizarat verhält. — $\text{Al}_2(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)(\text{OH})_4$, entsprechend dem Vorigen hergestellt, ist ein schön

rother Niederschlag, der beim Trocknen ein rothes Pulver gibt. Derselbe ist nicht mehr so leicht in Ammoniak löslich, in Wasser löst sich derselbe selbstredend nicht auf. — $\text{Al}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_{0.5}(\text{OH})_5$, wie die früheren dargestellt, ist ein sehr schön rother in Wasser unlöslicher, in Ammoniak sehr schwer löslicher Niederschlag, der jedoch beim Eintrocknen ein feurig rothes Pulver gibt. Sämmtliche basische Aluminiumalizarate sind in Alkohol unlöslich. — Alkalische Lösungen von normalem und von dem basischen Aluminiumalizarat $\text{Al}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_{1.5}(\text{OH})_3$ lassen sich ohne Veränderung mit Natriumphosphat, Türkischrothöl, Seife u. dgl. versetzen. Beim Neutralisiren dieser Flüssigkeiten mit Säuren entstehen prächtig rothe Lacke. — Da in der Praxis bei der Fixation der Beizen wohl nur äusserst selten das reine Aluminiumhydrat auf der Faser gefällt wird (gebräuchlich sind als Fixationsmittel Natriumsilicat, Natriumarseniat, Natriumphosphat), so erschien es für angezeigt, das Aluminiumphosphat zu untersuchen. Normales Aluminiumphosphat $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, durch Fällung erzeugt und sorgfältigst gewaschen, wird durch Alizarin nicht angefärbt. Setzt man jedoch zu der Mischung Calciumacetat hinzu, so tritt sofort Lackbildung ein. Im Filtrat, welches sauer reagirt, befinden sich neben Essigsäure noch bedeutende Mengen von Phosphorsäure und Kalk (offenbar als saures Calciumphosphat). Natriumaluminat von der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$ in wässriger Lösung gibt mit Alizarin (auf $1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$) einen rothen Lack, der sich leicht in überschüssiger Natronlauge oder Ammoniak löst; zu dieser Lösung lässt sich Calciumacetat nicht zusetzen, ohne dass eine Fällung eintreten würde, dagegen aber kann man Türkischrothöl oder aber Seife ohne Veränderung hinzufügen. — Natriumaluminat von der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$ gibt in demselben Verhältnisse mit Alizarin versetzt direkt eine schön rothe Lösung, welche zwar durch Calciumacetat, aber weder durch Kalkwasser noch durch Türkischrothöl oder Seife gefällt wird. Eine solche Alizarin, Natriumaluminat und Calciumhydrat enthaltende Lösung ergab auf geölten Stoff gedruckt ein brauchbares Dampfroth. Natriumaluminat von der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$ oder solches mit einem Ueberschuss an Natronlauge lässt sich nicht ohne Veränderung mit Kalkwasser versetzen, es entsteht sofort eine Fällung von Calciumaluminat. Daraus ergibt sich, dass auch hier das Alizarin die Fällung von Calciumaluminat verhindert. Selbstredend gilt dies nur für den Fall, dass das Alizarin in dem oben angeführten Verhältnisse oder im Ueberflusse angewendet wurde.

Wird Alizarin zu gewöhnlichem (calciumbicarbonathaltigem) Wasser gesetzt, so tritt meist im ersten Augenblicke keine Reaction ein; lässt man solche Lösungen mehrere Stunden stehen oder, kürzer, erhitzt man dieselben einige Zeit, so färbt sich die Mischung allmählich immer dunkler violett, und nach einigem Stehen setzt sich ein purpurschwärzlicher Niederschlag von Calciumalizarat ab. Wird Schlemmkreide mit Wasser und der entsprechenden Menge Alizarin erwärmt, so tritt nur nach längerem Kochen eine geringe Braunfärbung ein. Setzt man zu diesem Gemenge aber Aluminiumhydrat hinzu, so bildet sich beim Kochen

rasch unter Kohlensäureentwicklung Rothlack. Calciumhydrat gibt mit Alizarin, je nach den Mengen entweder sofort oder nach einiger Zeit, eine Fällung von Calciumalizarat. — Normales Calciumalizarat, $C_{14}H_6CaO_4$ wird am besten durch doppelte Umsetzung von Calciumacetat oder Calciumchlorid mit ammoniakalischer Alizarinlösung erhalten; dabei schadet ein Ueberschuss von Ammoniak nicht. Der entstandene Niederschlag ist schwärzlichviolett gefärbt und kann leicht vollständig gewaschen werden. In reinem Wasser löst es sich etwas auf, in Ammoniak fast gar nicht und ebensowenig in Alkohol. Beim Trocknen nimmt der Niederschlag lebhaften Bronzeglanz an, auch in der Aufschüttelung in reinem Wasser zeigt derselbe lebhaften Glanz, eine Erscheinung, wie sie am besten bei der Nitroalizarinpaste beobachtet werden kann. Durch schwache Säuren, wie Essigsäure, wird Calciumalizarat schon in der Kälte zerlegt. Mit Türkischrothöl gemengt, gedruckt und dann gedämpft, wird es vollständig in Gyps, Kalkseifen und Alizarin zerlegt. — Saure Calciumalizarate können erhalten werden, sobald man bei der Darstellung Alizarinüberschuss verwendet. Es entstehen so tiefviolettblaue Fällungen, welche sich in kaltem Wasser oder in kaltem ammoniakalischen Wasser vollständig mit tiefblauvioletter Farbe lösen; kocht man jedoch solche Lösungen, so schlägt plötzlich die Farbe in rothviolett um, es scheidet sich normales Calciumalizarat aus und die Lösung enthält Ammoniumalizarat. Ein solcher Niederschlag wurde mit Wasser zunächst etwas gewaschen (wobei natürlich viel in Lösung ging), der Rückstand dann zur Verdrängung des Wassers mit Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen und bei 105° getrocknet. Es wurde so ein lebhaft bronzeglänzendes Pulver erhalten, welches sich in Wasser und Ammoniak in der Kälte wieder vollständig löste, auch durch Alkohol in Lösung ging und bei der Analyse etwa der Formel $CaO(C_{14}H_6O_3)_{1.5}$ entsprechende Werthe gab. Die kalten ammoniakalischen Lösungen der sauren Calciumalizarate lassen sich jedoch ohne Veränderung mit Aluminiumalizaratlösung und Türkischrothöl vermischen. — Versetzt man eine nicht allzu concentrirte Lösung irgend eines Calciumsalzes mit einem Ueberschuss von Alizarin und hierauf mit Ammoniak, so entsteht in der Kälte keine Fällung, beim Erwärmen tritt dann die Farbenveränderung und Fällung ein. Setzt man jedoch zur kalten Lösung Türkischrothöl hinzu und kocht hierauf, so tritt keine Fällung ein. Es scheinen auch basische, lösliche Calciumalizarate zu existiren: Wird normales Salz mit Kalkwasser in der Kälte behandelt, so löst sich dasselbe vollständig auf, bei längerem Stehen oder sofort beim Erwärmen scheidet sich quantitativ ein Alizarat der Formel $(CaO)_2(C_{14}H_6O_3)$ aus.

Das wichtige Verhalten des Kalks in der Rothfärberei ist längst von den Praktikern erkannt worden (Hausmann in Logelbach, 1791). Bei einem i. J. 1875 dargestellten Türkischroth wurde der Stoff in einer Mischung von Calcium- und Aluminiumacetat präparirt; das avivirte Roth ergab bei der Analyse das Verhältniss $Al_2O_3 : CaO_{1.64}$. Ebenso setzen, wie bekannt, die meisten Drucker ihrer Alizarinrothbeiz-

farbe auch Calciumacetat zu, und ist auch in dem fertigen Roth stets Kalk nachweisbar. Ferner war denkbar, dass durch den Einfluss der verwendeten Calciumsalze auf die auf der Faser befindlichen Thonerdeverbindungen ebenfalls solche Calciumaluminatverbindungen sich bilden könnten. Ein Versuch, durch Kochen von reinem Aluminiumhydrat mit Calciumacetatlösung eine unlösliche Calciumaluminiumverbindung zu erhalten, schlug fehl, da selbst nach achttägigem Kochen der abfiltrirte, gewaschene Niederschlag kalkfrei war. Ebenso wenig ist Aluminiumhydrat im Stande, kohlensaures Calcium in kochender wässriger Flüssigkeit zu zerlegen. Es tritt jedoch eine Reaction ein, sobald man Alizarin hinzufügt.

Um die Zusammensetzung und die Eigenschaften der verschiedenen Lacke, welche sich beim Färben, bez. Drucken von gewöhnlichem Alizarinroth bilden, kennen zu lernen, wurde eine Reihe von Lacken ausserhalb der Faser unter sonst gleichen Bedingungen hergestellt. Anfänglich wurde versucht, die Untersuchung auf der Baumwollfaser durchzuführen, es zeigten sich aber unüberwindliche Schwierigkeiten und wurden daher die zu untersuchenden Verbindungen ausserhalb der Faser dargestellt. Da man voraussetzen konnte, dass auf den mit gewöhnlichem Rothmordant (Aluminiumacetat) gebeizten Stoffen nach dem Fixiren durch Hängen oder Durchziehen in einem alkalischen Bade (z. B. Ammoniak, kohlensaures Ammonium u. dgl.) sich wesentlich nur Aluminiumhydrat, bez. sehr basisches Sulfat, Arseniat oder Phosphat befindet, so wurde auch zur Darstellung der Lacke gefälltes, in Pastenform sorgfältig aufbewahrtes, reines Aluminiumhydrat verwendet. Als Calciumsalz kam eine neutrale Acetatlösung von bestimmtem Gehalt in Anwendung und als Alizarin eine 20procentige Paste. Die Stoffe wurden, in den weiter unten angegebenen Gewichtsverhältnissen gemischt und mit Wasser verdünnt, etwa eine Stunde gekocht, bis keine weitere Aenderung der Farbe wahrzunehmen war. Die entstandenen Lacke wurden hierauf abfiltrirt, gründlich mit Wasser gewaschen, getrocknet, dann, um ungebundenes Alizarin vollständig zu entfernen, mit Aether behandelt. Nach dem abermaligen Trocknen bei 105° wurden dann die Lacke der quantitativen Analyse unterworfen. Ein Vorversuch hatte gezeigt, dass, wenn man dem Gemenge von Hydrat und Alizarin selbst eine nur geringe Menge Calciumacetat zusetzte, in ganz kurzer Zeit ein schön rother Lack entstand.

Es wurden nun folgende Verbindungen darzustellen gesucht:
 I. $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{CaO})_3(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_3$ aus Aluminiumhydratpaste, entsprechend 1 Grm. Al_2O_3 , Calciumacetatlösung, entsprechend 1,62 CaO, und Alizarinpaste, entsprechend 7 Grm. festem Alizarin. Der entstandene Lack war tief dunkelrothbraun gefärbt, das Filtrat war farblos und enthielt neben Spuren von Thonerde sehr viel Kalk. Der Lack gab an Aether nur Spuren von Alizarin ab und gab bei der Analyse folgende Werthe: 0,8186 Grm. Lack verloren beim Glühen 0,6621 Grm. (Alizarin). Die Asche enthielt 0,0912 Grm. Al_2O_3 und 0,0660 Grm. CaO. Aus diesen Werthen berechnet sich die Formel: $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{CaO})_4(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_{10}$. —

II. $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{CaO})_2(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_3$ aus Aluminiumhydratpaste, entsprechend 1 Grm. Al_2O_3 , Calciumacetatlösung, entsprechend 1,09 Grm. CaO , und Alizarinpaste, entsprechend 7 Grm. festem Alizarin. Der entstandene Lack war schön braunroth gefärbt, das Filtrat war farblos und enthielt neben geringen Mengen Thonerde ziemlich viel Kalk. An Aether gab der Lack etwas Alizarin ab. Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten: 0,5396 Grm. Lack verloren beim Glühen 0,4275 Grm. (Alizarin). Die Asche enthielt 0,0718 Grm. Al_2O_3 und 0,0428 Grm. CaO . Aus diesen Werthen berechnet sich die Formel: $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{CaO})_3(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_3$. —

III. $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{CaO})(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_3$ aus Aluminiumhydratpaste, entsprechend 1 Grm. Al_2O_3 , Calciumacetatlösung, entsprechend 0,54 Grm. CaO , und Alizarinpaste, entsprechend 7 Grm. festem Alizarin. Der entstandene Lack war schön braunroth gefärbt; das Filtrat enthält etwas Alizarin, Thonerde und Spuren von Kalk. Aether nimmt aus dem Lack Alizarin auf, und gab derselbe bei der Analyse folgende Werthe: 0,6187 Grm. Lack verloren beim Glühen 0,4795 Grm. (Alizarin); die Asche enthielt 0,0879 Grm. Al_2O_3 und 0,0482 Grm. CaO . Daraus berechnet sich die Formel: $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{CaO})_3(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_{7,5}$. — In entsprechender Weise wurden noch folgende Verbindungen dargestellt. Davon lösen sich

- I $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{CaO})_4(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_{10}$,
- II $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{CaO})_3(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_8$ und
- III $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{CaO})_3(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_{7,5}$

sehr leicht in Ammoniakflüssigkeit; zu diesen Lösungen kann man ohne Veränderung Türkischrothöl hinzufügen. Die Verbindungen:

- IV $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{CaO})_3(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_{6,75}$,
- V $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{CaO})_{1,2}(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_{3,6}$ und
- VI $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{CaO})_{2,57}(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_{6,45}$

lösen sich in Ammoniakflüssigkeit nur theilweise. Die Verbindungen:

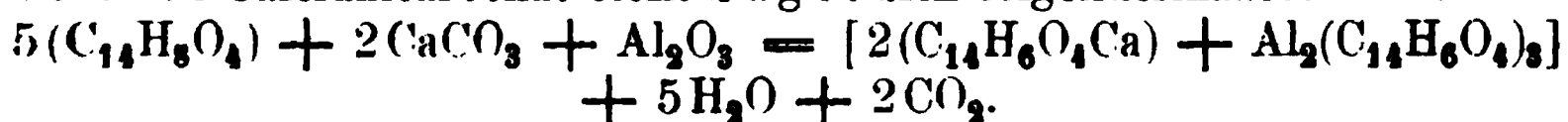
- VII $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{CaO})_{1,5}(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_4$,
- VIII $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{CaO})_{4,5}(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_{10}$,
- IX $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{CaO})_4(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_{10}$ und
- X $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{CaO})_{4,2}(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_{10}$

von welchen VIII, IX und X mit überschüssigem Alizarin hergestellt sind, lösen sich in Ammoniakflüssigkeit gar nicht auf. — Türkischroth gefärbte Stoffe verschiedener Herkunft enthielten CaO : 0,6 bis 7,9 Al_2O_3 . Daraus ergibt sich, dass der Kalkgehalt in den verschiedenen roth gefärbten oder gedruckten Stoffen kein bestimmter ist, was jedenfalls sowohl von der Behandlung bei der Erzeugung der Farbe als besonders auch von den Mengen und der Art der hierbei verwendeten Materialien (auch des Wassers) abhängt. Bei den zur Aufklärung der vorliegenden Frage ausgeführten praktischen Versuchen bestätigte sich in erster Linie, dass ein mit Thonerde gebeizter Baumwollstoff sich bei Abwesenheit von Kalkverbindungen mit Alizarin absolut nicht roth färbt; trotz andauerndem Erhitzen entstand bloß eine hellziegelrothe Farbe, der grösste Theil des Alizarins

blieb in dem Farbbad, und zeigte der Stoff nach dem Waschen und Seifen nur eine äusserst blasse Rosafarbe. Der zu diesem Versuche dienende gebleichte Stoff war vor dem Beizen mit reiner Salzsäure soweit als möglich von Kalk befreit worden, die letzten Spuren waren ohne Zerstörung des Stoffes nicht zu entfernen, und dürfte die äusserst blasse Rosafarbe nur diesen geringen Kalkmengen zuzuschreiben sein. Parallel damit ausgeführte Druckversuche mit reiner Stärke als Verdickungsmittel bestätigten diese Beobachtung ebenfalls. Wählt man Gummi als solches, so bildet sich durch den Kalkgehalt desselben (der verwendete Gummi enthielt 1,44 Proc. CaO) eine demselben entsprechende Menge Roth. — In einer ersten Versuchsreihe wurden auf 1 Mol. Alizarin dem Färbade 1, $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ Mol. Calciumacetat zugesetzt. Die Färbung verlief in allen Fällen normal, die Bäder waren völlig frei von Alizarin, dagegen zeigte es sich, dass nur ein Theil des angewendeten Kalkes in den Farblack eingetreten war. Für 0,1 Meter gebeizten Stoffes wurden 0,7 Grm. 20proc. Alizarins verwendet; die zugesetzten Calciumacetatmengen entsprachen 0,0135 Grm., 0,0270 Grm. und 0,0540 Grm. CaO. Nach dem vollständigen Ausfärben wurde der Stoff sorgfältig mit destillirtem Wasser gewaschen, die Waschwässer mit der Farbflotte vereinigt, filtrirt und die Kalkmengen bestimmt. Es ergab sich, dass bedeutend weniger als moleculare Mengen von Kalk und Alizarin auf einander wirken. Die verbrauchte Kalkmenge ist annähernd $\frac{1}{3}$ Mol. entsprechend. Der zu obigen Versuchen dienende Stoff war in reiner essigsaurer Thonerde gebeizt, nach gehörigem Hängen in kohlensaurem Ammoniak fixirt und in destillirtem Wasser gründlichst gespült worden. Berechnet man sich, welche Thonerdemenge auf 0,1 Meter Stoff vorhanden sein müsse, um normales Aluminiumalizarat $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4)_3$ zu bilden, so findet man, dass den angewendeten 0,7 Grm. 20proc. Alizarins nur 0,0198 Grm. Al_2O_3 entsprechen. Die nach den in der Praxis üblichen Vorschriften gebeizte Faser zeigt nun obiger Zahl gegenüber einen auffällig grossen Thonerdeüberschuss. So enthielten z. B. 1 Decimeter bis 0,16 Grm. Thonerde. Dieselbe würde mit Alizarin gesättigt tiefbraune unbrauchbare Roth ergeben, während man bei Anwendung der genau nothwendigen Thonerdemenge das normale Roth erhält. 1 Decimeter gebeizter Stoff, 0,1293 Grm. Al_2O_3 enthaltend, wurde mit der theoretisch nothwendigen Alizarinmenge 4,55 Grm. (20proc.) und der dem Alizarin äquivalenten Menge Calciumacetat gefärbt; der Stoff war tief braunroth, die Asche desselben ergab folgendes Verhältniss von Thonerde und Kalk: $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1,1}:(\text{CaO})$. Es war übrigens nicht möglich, die Flotte völlig zu erschöpfen, etwas über 1 Grm. Alizarin blieb unverbunden. — Es wurde Stoff in reinem Aluminiumacetat von solcher Concentration gebeizt, dass in 1 Decimeter genau 0,0198 Grm. Al_2O_3 enthalten war. Beim Ausfärben mit 0,7 Grm. 20proc. Alizarin und einer genügenden Menge Calciumacetat entstand das so lange gesuchte normale Roth, in welchem also 3 Mol. Alizarin auf 1 Mol. Thonerde + 1 Mol. Kalk enthalten war. Es tritt nun der Kalk in der erwarteten Menge von $1\text{CaO}:3\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4$ in

den Lack ein, und da es schwierig, wenn nicht unmöglich schien, mittels Färbeversuchen zu weiteren bestätigenden Aufschlüssen zu gelangen, so wurden entsprechende Druckversuche ausgeführt, wobei sich ergab, dass in der That ein normales Druckroth der Formel $(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaO})(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_3\text{H}_2\text{O}$ entsprechen muss. Beim Nachrechnen einer grossen Zahl von in der Praxis gebräuchlichen Vorschriften zu Druckroth ergaben sich diese Verhältnisse nie auch nur angenähert; immer zeigte sich ein sehr grosser Thonerdeüberschuss. Es ergab sich, dass ein Mehr von Thonerde weder auf die Schönheit noch auf die Echtheit der erzielten rothen Farbe von Einfluss war; die bei Kalküberschuss erhaltenen Roth fielen dagegen entschieden schlechter aus, das Roth erhielt dadurch einen bräunlichen Ton.

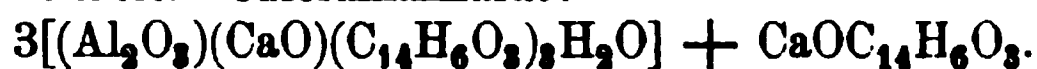
Nach S a g e t (J. 1883. 1109) soll die auf der Faser dargestellte roth gefärbte Verbindung folgender Zusammensetzung entsprechen: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CaO})_2(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_5$. Seine Beobachtungen stehen vielfach mit den vorliegenden in direktem Widerspruch. Während saures Calciumalizarat in Wasser leicht löslich ist, löst sich das normale Salz schon bedeutend schwerer. In allen Fällen zeigte sich, dass Alizarin durch Kalküberschuss in der Hitze völlig abgeschieden wird. Bei gleicher Darstellungsweise erhält S a g e t unlösliches normales Aluminiumalizarat (basische Verbindungen scheint S a g e t nicht zu kennen), während das vorliegende in reinem Wasser völlig löslich ist. Den Vorgang beim Färben bei Gegenwart von Calciumcarbonat stellt S a g e t sich folgendermaassen vor:



Dieses Calcium-Aluminiumalizarat ist nach ihm eine unlösliche Verbindung. Die Verf. haben dieselbe durch doppelte Zersetzung dargestellt und gefunden, dass sie in Wasser grösstentheils löslich sei; die so erhaltene Lösung führte bei der Analyse zu der Formel $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{CaO})_{8.5}(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_{19}$, für den unlöslichen entspricht $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{CaO})_7(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_{17}$. Es wurde bereits gezeigt, dass, wie man auch die Darstellungsweise der Rothlacke ändern mag, so alizarinreiche Verbindungen, wie sie S a g e t annimmt, auf dem Färbwege nicht erhalten werden können. Die so erhaltenen, in Wasser unlöslichen Verbindungen sind jeweilen basische. — Türkischrothöl zerlegen sich unter dem Einfluss der Wärme; ein Gleiches thun ihre Verbindungen mit den hier in Frage kommenden Basen (Al_2O_3 , CaO); Glycerin und Schwefelsäure spalten sich ab, die Verbindungen der Oxyfettsäuren mit Thonerde und Kalk bleiben nach dem Spülen auf der Faser zurück. So zweifellos man auch nachweisen konnte, dass sich auf der mit Türkischrothöl und Aluminiumverbindungen gebeizten, in Kreide fixirten und gefärbten Faser die Thonerde- und Kalksalze der Oxyolein- und Oxystearinsäure befinden, gelang es doch nicht, das Vorhandensein einer ganz bestimmten chemischen Verbindung zu erkennen. Wird die bloss gebeizte Faser mit Aether behandelt, so lösen sich die genannten Verbindungen grösstentheils auf. Eine solche ätherische Lösung wurde auf reinen Baumwollstoff übertragen, welcher dadurch in vollkommener Weise gebeizt wurde und sich in Alizarin schön türkischroth anfärbte.

Die mit Aether erschöpfte Faser enthielt noch Thonerde und Kalk und färbte sich in Alizarin zwar ebenfalls, aber trüb braunroth an. Es ist also anzunehmen, dass sich auf der gebeizten Faser je nach den Fabrikationsmethoden wechselnde Gemenge der oxyfettsauren Salze von Thonerde und Kalk mit deren Hydroxyden befinden. — Es gelang übrigens leicht, das auf der Faser befindliche Türkischroth durch Behandeln mit Salzsäure aufzuschliessen; eine wirklich befriedigende quantitative Trennung der in den Aether übergegangenen Fettsäuren und des Alizarins aufzufinden, gelang leider nicht.

Die Lacke I und IX wurden nun in zugeschmolzenen Röhren mit wässriger Lösung von sorgfältigst vorbereitetem Türkischrothöl, während 4 Stunden auf 111° erhitzt. Lack I hat die Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{CaO})_4(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2)_{10}$. Man könnte denselben an der Hand der gefundenen Thatsachen vielleicht einfacher auffassen als normales Alizarinroth mit etwas freiem Calciumalizarat:



4,412 Grm. Lack wurden mit Türkischrothöllösung eingeschlossen. Nach dem Erhitzen war in der Röhre ein purpurrother Lack abgeschieden, über welchem sich eine gelb gefärbte, durch gelbe Flocken und einen geschmolzenen gelbrothen Stoff getrübe Flüssigkeit befand. Der Röhreninhalt wurde filtrirt und der Rückstand sorgfältig gewaschen. Das wässrige Filtrat wurde eingedampft und ergab 0,3894 Grm. Trockenrückstand, welcher bei der Analyse folgende Werthe zeigte: Glühverlust = 0,2770 Grm. (Fettsäuren, Alizarin), Al_2O_3 = 0,0436 Grm. und CaO = 0,0262 Grm. Das Filtrat enthielt ferner etwas Schwefelsäure. — Der Rückstand wurde dann getrocknet und mit Aether behandelt, welcher demselben etwas Alizarin und den geschmolzenen Körper entzog. Die ätherische Lösung wurde abgedampft, der Rückstand nach dem Trocknen gewogen und analysirt: Trockenrückstand = 3,8578 Grm., Al_2O_3 = 0,0412 Grm., CaO = Spuren und Glühverlust = 3,8160 Grm. (Fettsäuren, Alizarin). — 0,7076 Grm. des bei 105° getrockneten gereinigten Lacks verloren beim Glühen 0,5868 Grm. (Alizarin, Fettsäuren); die Asche enthielt 0,0659 Grm. Al_2O_3 und 0,0522 Grm. CaO , woraus sich das Verhältniss $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3:(\text{CaO})_{4,32}$ berechnen lässt. Der Lack hatte seine Löslichkeit in Ammoniak fast vollständig verloren. — Der Lack IX hat die gleiche Zusammensetzung wie der vorhergehende, unterscheidet sich jedoch von demselben durch seine Unlöslichkeit in Ammoniak. Zu dem Versuche wurden dieselben Verhältniss-Mengen Lack und Türkischrothöl genommen wie bei Lack I. Nach dem Erhitzen ist ebenfalls ein purpurrother Lack entstanden, über dem sich eine durch Alizarinflocken getrübe gelbe Flüssigkeit befindet. Die Behandlung des Röhreninhaltes geschah in derselben Weise, wie eben beschrieben wurde. Das wässrige Filtrat enthielt etwas Schwefelsäure und ergab: Trockenrückstand = 0,4260 Grm., Glühverlust = 0,3190 Grm. (Fettsäure, Alizarin), Al_2O_3 = 0,0304 Grm. und CaO = 0,0232 Grm. — Die ätherische Lösung enthielt Fettsäuren, Alizarin und Thonerde: Trocken-

rückstand = 3,7612 Grm., Glühverlust = 3,7438 Grm. (Fettsäure, Alizarin), Al_2O_3 = 0,0174 Grm. und CaO = Spuren.

0,3629 Grm. des bei 105° getrockneten gereinigten Lack verloren beim Glühen 0,2944 Grm. (Alizarin, Fettsäuren); die Asche enthielt 0,0357 Grm. Al_2O_3 und 0,0318 Grm. CaO , aus welchen Zahlen sich das Verhältniss $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3 : (\text{CaO})_{4,86}$ berechnen lässt.

	Lack I		Lack IX		Bemerkung
	vor der Behandlung	nach der Behandlung	vor der Behandlung	nach der Behandlung	
Glühverlust	Proc. 80,8	Proc. 82,9*	Proc. 80,1	Proc. 81,1*	*Alizarin und Fettsäure
Al_2O_3	11,1	9,8	11,1	9,8	
CaO	8,0	7,3	8,6	8,7	

In den veränderten Rothlack sind somit Oxyfettsäuren eingetreten. Die bei der Spaltung des Esters auftretende Schwefelsäure zersetzt einen entsprechenden Theil des Lackes, Alizarin wird frei, Aluminiumsulfat und Calciumsulfat werden gebildet (s. wässriges Filtrat). Das Aussehen des Lackes und sein Verhalten jedoch zeigen, dass unter diesen Versuchsbedingungen eine völlige Umwandlung des gewöhnlichen Alizarinroths in Türkischroth nicht eingetreten ist. — Die untersuchten Lacke I und IX enthalten also etwas freies Calciumalizarat. Wir haben oben gesehen, dass die bei Kalküberschuss dargestellten Roth ebenfalls mehr oder weniger freies Calciumalizarat enthalten. Die günstige Wirkung des eigentlichen Türkischrothöls auf diese Roth beruht eben auf der Zerlegung dieses trübenden Nebenbestandtheiles im Roth durch die Spaltungsschwefelsäure, während die ammoniakalischen Lösungen der Oleinsäure, bez. Ricinoleinsäure, entschieden eine gleich günstige Wirkung in diesem Falle nicht hervorbringen.

Um die Einwirkung des Seifens auf Roth kennen zu lernen, war festzustellen, ob, wie schon von Persoz und Anderen behauptet wurde, wirklich bei diesen Operationen aus der rothgefärbten Verbindung Thonerde austrete. Ein Theil eines mit Thonerde gebeizten, in Alizarin bei Gegenwart von Calciumacetat ausgefärbten Stoffes wurde zunächst behufs Bestimmung des vorhandenen Verhältnisses von Kalk zu Thonerde verascht. 2 Decimeter dieses Stoffes enthielten 0,2122 Grm. Al_2O_3 und 0,0239 Grm. CaO . Ein zweiter Theil desselben Stoffes wurde unter Druck geseift (2 Grm. Seife im Liter Wasser), dann sorgfältigst mit destillirtem Wasser gewaschen und abermals 2 Decimeter verascht. Dieselben enthielten nun 0,1282 Grm. Al_2O_3 und 0,0263 Grm. CaO . Das Verhältniss vor und nach dem Seifen war somit folgendes: Vor dem Seifen: $(\text{CaO}) : (\text{Al}_2\text{O}_3)_{4,8}$, nach dem Seifen: $(\text{CaO}) : (\text{Al}_2\text{O}_3)_{2,7}$.

Es wurde ferner eine früher verwendete Klotzfarbe, entsprechend der Formel $(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaO})_3(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3)_3$, auf einen ungeölten Stoff aufgetragen, gedämpft, in destillirtem Wasser gewaschen und ein Theil ver-

ascht; ein zweiter Theil wurde dann geseift, gewaschen und auch analysirt. Dieselbe Farbe wurde auch auf geölten Stoff geklotzt und das nach dem Dämpfen entwickelte Roth in derselben Weise wie beim ungeölten Stoff weiter behandelt und analysirt.

$\frac{1}{4}$ Meter	Ungeölt		Geölt	
	Unavivirt	Avivirt	Unavivirt	Avivirt
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Al_2O_3	0,0984	0,0792	0,1108	0,0772
CaO	0,0660	0,0632	0,0862	0,0770
$\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$	1 : 0,82	1 : 0,69	1 : 0,70	1 : 0,55

Ferner wurden Lack VII und der durch Fällung erhaltene gereinigte Lack nach S a g e t, mit Seifenlösung in zugeschmolzenen Röhren bei 111° während einer Stunde erhitzt. Nach dem Ausziehen der avivirten Lacke mit destillirtem Wasser und Alkohol wurden dieselben behufs Bestimmung des Verhältnisses von Kalk zu Thonerde verascht, wobei lebhafter Geruch nach verbranntem Fett wahrnehmbar war.

	Lack VII		S a g e t's Lack	
	Vor der Avivage	Nach der Avivage	Vor der Avivage	Nach der Avivage
		Grm.		Grm.
Al_2O_3	—	0,0924	—	0,0802
CaO	—	0,0258	—	0,0318
$\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$	1 : 2,02	1 : 1,96	1 : 0,57	1 : 0,52

Zu erwähnen ist, dass im wässerigen Filtrat von den avivirten Lacken stets etwas Thonerde nachzuweisen war, dass ferner das Verhältniss der Fettsäure zum Natron in der Seife nach dem Aviviren etwas zu Ungunsten der Ersteren gestört war, was durch den wahrgenommenen Fettgeruch beim Veraschen der avivirten Lacke bestätigt wird. (Eintritt von Fettsäure in den Lack.) Weitere Versuche zeigten, dass durch das Seifen das Verhältniss von Kalk zu Thonerde sowohl im Alizarinroth als im Türkischroth gestört wird, indem Thonerde austritt. Beim Alizarinroth ist eine Aufnahme von Fettsäuren aus der Seife wahrzunehmen. Obige für Normalroth aufgestellte Formel gilt daher zunächst nur für nicht avivirtes Roth (vgl. J. 1875. 991).

Nach R. E. Steel (D. R. P. Nr. 31 802) werden, um das Niederschlagen des Tannins auf den zu beizenden Faserstoffen zu fördern, den gerbstoffhaltigen Färbebeizen Borax, Salmiak, Chlorkalium oder Chlor-natrium einzeln oder in Mischung zugesetzt.

Nach Ch. Collin und L. Benoist in Paris (D. R. P. Nr. 30 449) werden die schädlichen Gährungen der bis jetzt üblichen Weidküpe und der Kleienküpe dadurch vermieden, dass man vollkommen

gährungsfähige Stoffe und ein reines Ferment verwendet. Für eine Küpe von 8000 Liter kocht man einige Minuten 16 Kilogrm. Mehl oder Stärke mit Wasser, welches etwa 1,6 Kilogrm. kohlensaures Natrium enthält. Den erhaltenen Kleister bringt man in die Küpe und fügt 8 Kilogrm. Glykose, 5,38 Kilogrm. Natron und 1 Kilogrm. Magnesia hinzu. Die gequollenen Stärkekörner geben einen geeigneten Nährstoff für das Ferment und begünstigen die Reduction dadurch, dass sie den Indigo schwebend erhalten. Zum Neutralisiren der bei der Gährung gebildeten Milchsäure, Buttersäure u. dgl. soll Magnesia geeigneter sein als Kalk. — Bei dieser Küpe lässt sich die Menge an Alkali, welche zum Binden genannter Säuren und zur Bildung des indigsauren Salzes erforderlich ist, genau berechnen, da die chemische Zusammensetzung der hier zur Verwendung kommenden Grundstoffe genau bekannt ist. Es ist jedoch zu beachten, dass man eine viel zu stark alkalische, die Gährung behindernde Küpe erhalten würde, wollte man die gesammte Alkalimenge von vorn herein gleich auf einmal hinzufügen, da die Säuren sich erst langsam nach und nach während des Verlaufes der Gährung entwickeln. Man setzt daher am ersten Tage ausser dem für die Bildung des indigsauren Salzes erforderlichen Alkali nur noch etwa die Hälfte derjenigen Menge Natron zu, welche für die volle Sättigung der Säuren erforderlich ist. Die Menge des Zusatzes an Natron berechnet sich zu 230 Grm. auf 1 Kilogrm. Indigo und, damit die Reduction des Farbstoffes bei einem gewissen Ueberschusse an Alkali stattfindet, fügt man für je 1 Liter noch 1 Grm. Natron hinzu. Die nach diesen Angaben angestellte Küpe soll viel früher blank werden als die zur Zeit gebräuchlichen warmen Küpen. — Zum Weiterführen der Küpe soll ein täglicher Zusatz von 2 Kilogrm. gebrühtem Stärkemehl und 2 Kilogrm. Glykose bei täglichem Färben von 100 Kilogrm. Wolle genügen und das gesammte Verfahren bei reinen Indigoküpen eine bis 40 Proc. und bei gemischten Küpen aus Indigo und Blauschwarz bis 65 Proc. bessere Ausbeute geben als die früheren Küpen. Dieser Vortheil wird zum Theile bedingt durch Verwendung eines Fermentes, *Desmobacterium hydrogeniferum*, welches in folgender Weise rein erhalten werden soll. Man erwärmt 100 Grm. Kartoffelschnitte mit 500 Kubikcentim. Wasser andauernd auf 40 bis 44°. Die Scheiben zerfallen bald, die Stärke scheidet sich ab und fällt zu Boden; in der darüber befindlichen Flüssigkeit dagegen entwickeln sich zahllose Organismen, unter welchen auch die Desmobakterie vertreten ist. Man füllt nun eine Flasche mit 3 Grm. weinsaurem Ammonium, 1,5 Grm. phosphorsaurem Natrium, 5 Grm. Glykose, 5 Grm. löslicher Stärke, 3 Grm. kohlensaurem Natrium, 0,5 Grm. Kalk und 1 Liter Wasser. Diese Flasche bringt man durch ein Knierohr mit einer grösseren Abdampfschale in Verbindung, in welcher sich 200 Kubikcentim. Wasser befinden. Darauf bringt man das Wasser der Flasche und der Schale zum Kochen, wobei das aus der Flasche ausströmende Wasser sich in der Schale ansammelt. Man lässt etwa 20 Minuten kochen, einestheils um sämtliche Luft auszutreiben, andererseits um den grössten Theil der vorhandenen,

bei 50 bis 100° bereits zu Grunde gehenden Organismen zu zerstören. Dann trägt man etwa 50 bis 60 Kubikcentim. der oben erwähnten Flüssigkeit, welche die Desmobakterie enthält, in die Abdampfschale ein und hört unmittelbar darauf mit dem Kochen auf. Die Desmobakterie, welche der Einwirkung einer Temperatur von 100° einige Minuten zu widerstehen vermag, im Gegensatze zu den anderen Bakterien, die durch diese Hitze bereits getödtet werden, dringt darauf mit dem jetzt wieder zurücktretenden Wasser in die Flasche ein, welche man nun so weit erkalten lässt, dass dieselbe mit der Hand angefasst werden kann. Man taucht dann das Abflussrohr in Quecksilber, um der Luft den Eintritt in die Flasche zu verwehren, und bringt den ganzen Apparat in einen Raum, in welchem eine Temperatur von 38 bis 40° herrscht. Nach 4 bis 5 Tagen ist in der Flasche die Gährung eingetreten und die Flüssigkeit derselben enthält die Desmobakterie in reinem Zustande. Um dieses Ferment auch leicht verschicken zu können, tränkt man Holzmehl, welches, um dasselbe von allen Organismen zu befreien, vorher bei 150° eine Stunde lang getrocknet worden ist, mit der die Vibrionen enthaltenden Flüssigkeit, und zwar je 3 Th. getrocknetes Holzmehl mit 2 Th. Flüssigkeit. Das angefeuchtete Holzmehl wird in dünnen Lagen in grosse Behälter gebracht, welche man wiederum in Trockenkammern unterbringt, die auf 40 bis 45° erwärmt werden, so dass das Holzmehl in 24 Stunden wieder ausgetrocknet ist. Das trockene Ferment wird dann sofort in Flaschen gefüllt, welche gut verschlossen werden, um vor Luft- und Feuchtigkeitszutritt geschützt zu sein. 50 Grm. dieses Fermentes genügen für eine Küpe von 12 Kubikmeter Inhalt; durch Vergrößerung des Zusatzes kann man die Heftigkeit und Schnelligkeit der Vergährung vergrößern.

Zum Färben empfehlen M. E. Waldstein und A. Müller (Amer. P. Nr. 330 275) ein Gemenge von Ricinusölsäure, Anilin und Ammoniak.

Das Färben der sog. Biberstoffe wird besprochen ¹⁾.

Das sog. Kongoroth von Böttiger (J. 1884. 599) soll sich besonders zum Färben von loser Baumwolle, Baumwollgarn, Leinen, Jutefaser u. dgl. eignen und die damit hergestellte Farbe soll dem Seifenbade vollständig widerstehen ²⁾. Lose Baumwolle färbt man in reinem kochendem Wasser mit 2 Proc. Farbstoff ohne jede Beize, lässt 2 Stunden stehen, spült und trocknet. Nach dem Trocknen wird die Baumwolle im Seifenbade (4 bis 5 Proc. Schmierseife enthaltend) behandelt und so lange geseift, bis die Farbe klar genug ist, wobei sie zuletzt den Ton eines gelblichen Türkischroth annimmt. Garne und Stückwaaren werden in gleicher Weise gefärbt, nur trocknet man nicht vor dem Seifen, sondern geht direkt nach dem Spülen in das Seifenbad. Einzelne Sorten Baumwolle färben sich besser mit etwas Beize; für diesen Fall setzt man zu dem Färbebad eine Lösung von 1 Proc. Kalialaun und 4 Proc. Borax und

1) Centralbl. f. Textilindustrie 1885 S. 1201.

2) Centralbl. f. Textilindustrie 1885 S. 338.

verfährt wie vorstehend. Die Eigenschaft des Farbstoffes, sich in reinem Wasser auf Baumwolle zu färben, ermöglicht auch seine Anwendung zum Färben von Halbwollstoffen. Von diesen wird zuerst in beliebiger Weise die Wolle gefärbt, dann wird der Stoff gespült und endlich die Baumwolle in reinem Wasser mit Kongo ausgefärbt. — Von einem erfahrenen Fachmanne wird folgendes Verfahren für das Färben des Kongo empfohlen, durch welches nicht allein ein lebhafteres Roth, sondern auch eine grössere Lichtbeständigkeit bei ziemlich vereinfachter Arbeit erreicht wird. Man löst auf 50 Kilogr. lose Baumwolle 1,5 Kilogr. zinnsaures Natron in dem zum Färben bestimmten Kessel, setzt 2 Kilogr. Kaliseife zu, kocht auf und schäumt ab, damit die sich abscheidenden Unreinigkeiten nicht auf die Baumwolle aufsetzen. Hierauf gibt man dem Farbstoff 1 Kilogr. Kongo zu, geht, nachdem derselbe vollständig gelöst ist, mit der Baumwolle ein, kocht während 2 Stunden und lässt sie in diesem Bade über Nacht stehen; hierauf bringt man die Baumwolle auf die Schleuder. Diese Färbeweise für Baumwollgarne angewandt, liefert gleichfalls vorzügliche Resultate, doch muss darauf geachtet werden, dass das Kongo kochend zu färben eine Hauptbedingung ist, da hierdurch die Lichtbeständigkeit desselben wesentlich gehoben wird. — Nach einer anderen Angabe ¹⁾ bereitet man für 100 Kilogr. Baumwollgarn ein Bad von 3 Kilogr. Thonerdenatron, 4 Th. Seife, 10 Kilogr. Türkischrothöl und 3,5 Kilogr. Kongoroth, erhitzt bis zum Kochen, bringt das vorher gut genetzte Garn hinein, lässt 1½ Stunden kochen und das Garn im Bade abkühlen, worauf man spült und trocknet.

Gemischte Stoffe aus Baumwolle und Seide werden nach W. Clarke (Engl. P. 1884 Nr. 7869) durch ein kochendes Seifenbad genommen, dann wird in einem, mit den betreffenden Anilinfarbstoffen versetzten und mit Schwefelsäure möglichst neutralisirtem Bade ausgefärbt und mit angesäuertem Wasser gewaschen. Die Baumwollfäden erscheinen dann etwas heller gefärbt als die Seide (vgl. J. 1884. 1133).

Um Jute schwarz zu färben wird sie in eine Lösung von salpetersaurem Eisen von 3 bis 4° B. gebracht, gewaschen, dann in Blauholzabkochung bei 50 bis 60° ausgefärbt ²⁾.

H. Schmid bespricht bei den Chrombeizen (S. 995) auch die Verwendung des Gallocyanins oder Solidviolett von H. Köchlin, welches Durand und Huguenin in Basel als 10proc. Paste, durch Bisulfit löslich gemacht, auch Violet solide B. S. genannt (vgl. S. 555) in den Handel bringen. Das Färbebad wird, je nach dem gewünschten Tone, mit 10 bis 15 Proc. vom Gewichte der Baumwolle an Solidviolett und 6 bis 12 Proc. Quercitronextract von 10° B. zusammengesetzt, hierzu fügt man noch, um etwas grössere Lebhaftigkeit und grössere Indigoähnlichkeit zu erzielen, 1 bis 2 Proc. Tannin und 0,1 bis 0,2 Proc. Methylenblau. Stückwaare kann in dieser Flotte breit auf dem Gigger

1) Textile Colorist 1885.

2) Textile Manufact. 1885 S. 545.

oder im Strange gefärbt werden. Man fährt bei gewöhnlicher Temperatur ein und steigert letztere ganz allmählich und regelmässig in $1\frac{1}{2}$ Stunde bis auf 70° , bei welcher Temperatur man $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde verbleibt. Das Bad wird vollständig ausgezogen. Hierauf wäscht man und trocknet. Lässt man eine supplementäre Dämpfung folgen, so dunkelt nicht nur die Farbe bedeutend nach, sondern wird ausserdem viel widerstandsfähiger. Ebenso ergibt der Farbstoff besser, wenn die alkalische Chrombeize auf Stoff angewendet wurde, welcher in Zinnchlorid (1 Liter SnCl_4 55° auf 16 Liter Wasser) vorbereitet wurde. Das erhaltene Blau widersteht dem Seifen und dem Licht, sowie verdünnten Säuren ausgezeichnet, und wenn es auch gegenüber einer energischen Behandlung durch kohlensaure Alkalien nicht die Solidität des Küpenblaus zeigt, so besitzt es dafür über das letztere den Vorthail, beim Reiben nicht abzufärben. Die Faser ist eben durch und durch gefärbt und von dem Farblacke durchdrungen, während der Indigo bekanntlich mehr an der Oberfläche sitzt und sich daher bei oft wiederholtem Waschen und der dabei stattfindenden Reibung je länger desto mehr ablöst und heller wird. — Ein weiterer Vorthail des mit Solidviolett erzeugten Echtblaus liegt in der Leichtigkeit, mit welcher sich sein Ton, je nach Wunsch vom reinen Violett bis zum grünsten Blau, ändern lässt durch einfache Aenderung der Mengenverhältnisse von Violett B. S. und Quercitron, während Indigo diese Aenderungen nicht zulässt. Vergleicht man in Bezug auf den Kostenpreis die beiden Blaus mit einander, so wird, wenn man nur den Aufwand der nöthigen Stoffe in Betracht zieht, das neue Blau bei den heutigen Preisen des Indigo nicht viel billiger zu stehen kommen, als das Küpenblau, aber seine Erzeugung ist eine so einfache und in vielen Fällen bequemere, dass sie namentlich solchen Färbern einleuchten wird, welche möglichst echte Uniblaus zu färben haben und sich doch nicht zur Aufstellung der Küpenfärberei entschliessen können. Der erwähnte Umstand, dass man ausserdem seine Schattirungen und Tinten in der Hand hat, trägt hierzu das Seinige bei. Verstärkt man endlich das Färbebad durch kleine Mengen von Blauholzextract, so lassen sich sehr dunkle und dabei doch solide blaue Töne zu billigen Preisen herstellen. — Ein nicht zu verachtender Vorthail des Solidviolett ist jedenfalls auch seine chemische Doppelnatur; es ist nicht nur, seinem Hauptcharakter entsprechend, ein phenolartiger Farbstoff, welcher sich wie Alizarin u. dgl. mit Metalloxyden zu unlöslichen Verbindungen vereinigt, sondern kann sich auch andererseits wie die Farbamine verhalten und sich mit Gerbsäure zu Lacken verbinden. In der That lässt sich Gallocyanin mit Tannin allein fixiren, wenn auch diese Farbe nicht so schätzenswerth ist wie die durch Chrom erzeugte. Das mit Metalloxyden befestigte Solidviolett verhält sich wiederum wie die meisten sauren Hydroxylfarbstoffe und zieht Anilinfarbstoffe auch ohne Mithilfe von Tannin an; mittels der letzteren können also die Gallocyaninfarben „remontirt“, „raffleurirt“, d. h. geschönt werden. — Was dem neuen Blau im Vergleiche zum Indigoblau abgeht, ist die Aetzbarkeit. Es lässt sich bis jetzt durch kein Mittel schön

und rein vom Stoffe entfernen; sollten also z. B. weisse Muster auf blauem Grunde hervorgebracht werden, so müsste schon die Chrombeize vor dem Färben weiss geätzt werden, sei es durch Entfernung des Cr_2O_3 mittels Citronensäure, sei es durch Verwandlung desselben in lösliches Alkalichromat; letzteres liesse sich durch Aufdruck von Ferricyankalium und Durchziehen durch Natronlauge erreichen. — Die grüne Chromoxydbeize zieht alle anderen sauren Hydroxyl haltigen Farbstoffe mit derselben Leichtigkeit an wie Gallocyanin; mit Alizarin, den Purpurinen und Nitroalizarin gibt sie die als Granat, Puce, Braun u. dgl. bezeichneten Farbtöne, mit Coerulein Grün mit Olivestich, ein kräftiges Blau mit Alizarinblau S, ein solides Schwarz mit Blauholz und auch Victoriablau scheint sich auf derselben zu fixiren. In den angegebenen Farbstoffen besitzt man ein Mittel, die Gallocyanintöne in der verschiedensten Weise zu wechseln und zur Bildung einer schätzenswerthen und nützlichen Farbenreihe heranzuziehen.

Soll das Solidviolett als solches für sich in der Druckerei fixirt werden, so ist für eine entsprechende Dampffarbe folgende Formel zu empfehlen: 3 Kilogr. Stärke, 3 Kilogr. gebrannte Stärke, 5 Liter Wasser, 15 Liter Solidviolett paste, 2 Liter Essigsäure von 8° , kochen und kalt zufügen 5 Liter Chromacetat von 20° , 500 Grm. Rhodankalium. Die grosse Wichtigkeit des Solidviolett liegt jedoch nicht in seiner Anwendung als Violett, welches ja bekanntlich eine verhältnissmässig wenig gebrauchte und beliebte Farbe ist, als vielmehr in seiner Benutzung in den verschiedenen, heutzutage in „Robes- und Möbelartikeln“ eine so wichtige Rolle spielenden Misch- und Modefarben. Was dem Coloristen bis jetzt bei der Schöpfung seiner reichen und vielfarbigen Dampfwaaren gefehlt hat, ist das violette oder blaue, mit Chrom fixirbare und hinlänglich beständige Element. Alizarinviolett allerdings wäre eine derartige beständige Farbe; aber es verlangt zu seiner Befestigung Eisen und eignet sich daher nicht so gut zur Mischung mit allen anderen auf Anwendung der Chrombeize gegründeten Farbenmischungen; zudem lässt seine Conservirung sehr zu wünschen übrig. Alizarinblau S wäre das blaue Element ersten Ranges; die Bezeichnung „gutfärbig“ gebührt demselben mit Recht; aber sein Preis ist für gewöhnliche Mischfarben unerschwinglich und auch es unterliegt in Folge seiner chemischen Zusammensetzung, seines Bisulfitgehaltes, einer mehr oder weniger raschen Veränderung in den fertigen Farben. Es bleibt also nichts mehr zur Hervorbringung der Unzahl von Olive-, Mode-, Cachou- u. dgl. Tönen wie der Blauholzauszug oder seine oxydirten und nachträglich wieder reducirten Substitute, wie Indigoersatz, sogen. „Noir réduit“ o. dgl. Die Schwierigkeit, mit Campecheextract regelmässig arbeitende und in den Tönen sich gleich bleibende Farben herzustellen, kennt man ebenso gut wie der letzteren mangelhafte Lichtbeständigkeit. Das Gallocyanin, frei von diesen Nachtheilen, möchte also mit Vorthail an Stelle all der genannten Farben angewendet werden. Viele Drucker, namentlich in England, stellen ihre Olivetöne her durch Mischen von mit Chrom fixirtem

Quercitron-, Kreuzbeerenextract u. dgl. mit einem Gemenge von Anilinviolett und Anilingrün; das Princip „billig, aber schlecht“ ist in diesem Systeme unverkennbar und im Interesse der Hebung des Credits der bedruckten Erzeugnisse wäre es zu wünschen, dass beständigere Farben an Stelle jener hinfalligen Theerderivate treten möchten. Durch Mischen von Kreuzbeeren-, Quercitron- oder Wauextract mit Gallocyanin lassen sich, in Gegenwart von Chromacetat, alle möglichen Schattirungen von Olive erzeugen, welche durch gleichzeitige Anwendung von Alizarin ins Braune, Cachou, gezogen und, wenn anstatt durch Chrom allein durch ein Gemenge von Chrom und Aluminium fixirt wird, wiederum in mannigfacher Weise geändert werden können. Durch ein Gemenge von Kreuzbeerenextract, Gallocyanin und Alizarin oder von Coerulein und Gallocyanin können hübsche echte Grau erhalten werden; Alizarin und Gallocyanin mit Chrom geben lebhaftes Pflaumen- und Pucetöne; Gallocyanin mit Blauholzextract, in Gegenwart von Chlorat, oder mit Indigoersatz ohne Chlorat, erzeugt beim Dämpfen ein verhältnissmässig beständiges Dunkelindigoblau.

Beim Bedrucken der Gespinnstfasern mit solchen Farbstoffen, welche als Tanninverbindungen fixirt werden, verwendete man bisher Mischungen, welche ausser dem Farbstoffe, der Verdickung u. dgl. noch Weinsäure, Methyl- oder Aethylweinsäure enthielten. Diese genannten Säuren sollen sich jedoch nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. (*D. R. P. Nr. 34 515) mit Vortheil durch Lävulinsäure ersetzen lassen, welche billig ist, beim Dämpfen die Faser nicht angreift und eine schönere Entwicklung des Farbstoffes veranlasst. Auch die Essigsäure lässt sich beim Zeugdruck durch Lävulinsäure ersetzen, so z. B. beim Bedrucken des Stoffes mit Alizarin oder Farbstoffen, welche in ähnlicher Weise wie das Alizarin als Thonerde- oder Chromlacke auf der Faser befestigt werden; es hat die Lävulinsäure vor der Essigsäure den Vorzug, dass sie mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, also beim Dämpfen des bedruckten Gewebes nicht entweicht. Zweckmässig verwendet man beim Drucken lävulinsäure Salze der Farbbasen oder Mischungen der Farbstoffe mit Lävulinsäure; man erhält solche, indem man in einer Nassmühle die Lävulinsäure mit der getrockneten oder besser noch etwas feuchten Farbbase oder dem Farbstoffe so lange mahlt, bis eine vollständige Mischung erreicht ist. So bedruckt man z. B. den Stoff mit nachstehender Mischung:

183	Th.	Druckblau (Indulin) als Paste, 25proc.
500	„	Lävulinsäure
40	„	Oelemulsion
630	„	Essigsäure-Stärkeverdünnung
100	„	Traganth-Tannin (50 Th. Traganthschleim und 50 Th. Tannin)

und entwickelt die Farbe dann durch Dämpfen des bedruckten Stoffes.

Das sogen. „Lävulinblau“ (Mischung von lävulinsäurem Indulin mit Lävulinsäure) wird durch Eintragen von 1 Th. feuchter Indulinbase in 3 Th. Lävulinsäure und innige Vermischung erhalten; das Produkt

bildet eine zähflüssige Masse, welche in dieser Gestalt in den Handel gebracht wird und unmittelbar (unter Zusatz einer Verdickung) beim Zeugdruck benutzt werden kann.

E. Ullrich¹⁾ bespricht das sogen. Druckblau, unter welcher Bezeichnung die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. pastenförmige Induline in den Handel bringen. Mit Gerbsäure befestigt, bieten diese Farbstoffe gegenüber den anderen basischen Farbabkömmlingen den Vortheil viel grösserer Licht- bei gleicher Seifen-Beständigkeit dar. Zersetzt man durch längeres Kochen mit Aetznatron den gerbsauren Lack auf der Faser selbst, so bleibt die Farbbase unverändert; man kann alsdann die Waare mit siedenden und verhältnissmässig concentrirten Bädern von Mineralsäure behandeln, ohne vom Farbstoffe zu verlieren. Diese Behandlung ertheilt vielmehr der Farbe mehr Glanz, was beweist, dass die Salze der Farbbase mit Mineralsäuren schöner sind wie die gerbsauren Verbindungen. Diese ausserordentliche Beständigkeit ist der Unlöslichkeit des Farbstoffes und seiner Salze in Wasser und verdünnten mineralischen Säuren zuzuschreiben. — Die Löslichkeit des Farbstoffes in Alkohol konnte nicht zu seiner Fixirung ausgenutzt werden. Zum Zwecke der letzteren musste also nach einem Lösungsmittel gesucht werden, welches während des Dämpfens vorübergehend als solches wirkt und die Verbindung der Indulinbase mit dem Tannin ermöglicht. Anfänglich wurden zu diesem Behufe grosse Mengen Essigsäure vorgeschrieben. — A. Schlieper (vom Hause Schlieper u. Baum) der zuerst die Nützlichkeit des neuen Farbstoffes erkannt hatte, sah bald ein, dass die Anwendung dieses Lösungsmittels in Folge seiner grossen Flüchtigkeit eine regelmässige Entwicklung der Farbe auf dem Gewebe nicht zulies. Einführung von lösend wirkendem Oel oder Oelsäure war nur in beschränktem Maasse zulässig; ebenso besass die Farbe bei Ersatz der Essigsäure durch Weinsäure nie die Schönheit und Tonhöhe wie bei der Anwendung der Essigsäure in zwar praktisch leider unmöglichen Mengenverhältnissen. Schlieper fand in der Milchsäure ein beim Dämpfen nicht flüchtiges Lösungsmittel, welches beim Drucke eine immer gleichmässige, ausserordentlich schöne und dabei viel dunklere Farbe lieferte, als dies im Durchschnitte die Essigsäure that. Was sich indess bis jetzt der Anwendung dieser Säure hindernd in den Weg stellt, ist ihr zu hoher Preis. — Ch. Brandt fand in der Aethylweinsäure ein glücklicheres und ausgezeichnetes Ersatzmittel der Essigsäure. Dieser Stoff lässt sich billig herstellen und kann übrigens im rohen Zustande, in Gegenwart eines Ueberschusses von Alkohol, zur Verwendung kommen. Die Methylweinsäure kann nach Brandt das Aethylderivat vollständig ersetzen.

Goldenberg, Géromont u. Comp. in Winkel a. Rhein stellen die alkylirten Weinsäuren fabrikmässig dar. Das Methyitartrat übt dieselbe Wirkung aus wie die nur zur Hälfte mit Alkoholradikal gesättigte

1) Bullet. de Mulhouse 1885 S. 371; Dingl. polyt. Journ. 257 S. 379.

Säure. Das nicht theure Handelsprodukt wird wahrscheinlich ein Gemenge von Methyl- oder Aethylweinsäure mit den normalen Estern und mit unveränderter Weinsäure sein. Die Wirkungsweise des neuen Lösungsmittels ist leicht erklärlich: Beim Dämpfen findet Verseifung statt und der frei werdende Alkohol besorgt vorübergehend die Lösung der wasserunlöslichen Induline. Die Aethylweinsäure, heute im Grossen von Schlieper und von Brandt angewendet, besitzt zudem den Vortheil, die Entwicklung der benachbarten, namentlich der Alizarin-Farben, nicht zu beeinträchtigen; es bilden sich keine jener Höfe oder gelben Säume, wie sie so leicht entstehen, wenn in den Weinsäurefarben aus den Chlorhydraten oder Chlorzinkdoppelsalzen der basischen Farbstoffe sich Salzsäure abspaltet, welche zersetzend auf die Alizarinlacke einwirkt. Die Zersetzung jener Salze durch Weinsäure findet übrigens nach A. Schlieper hauptsächlich schon beim Trocknen der Stücke statt. Die substituirten Weinsäuren hingegen vermögen diese Zersetzung nicht mehr hervorzurufen und die Alizarinfarben bleiben vollständig unverändert. Zwar bildet sich bei der Verseifung der Alkylabkömmlinge der Weinsäure unter dem Einflusse des Dampfes auch freie Weinsäure; aber wahrscheinlich geht diese Reaction erst nach der Bildung der Alizarinlacke vor sich; die Salzsäure, welche in demselben Maasse wie Weinsäure frei wird, wird durch den Dampf sofort verdünnt und weggenommen, so dass der erwähnte Uebelstand nicht mehr eintreten kann und die Alizarinfarbe sich ohne Schwierigkeit und ohne Hofbildung entwickelt. — Die aus der Salzsäureentwicklung hervorgehende Gefahr ist übrigens um so bedeutender, je schwächer das Färbevermögen des Farbstoffes ist und je dunkler die Töne sind, welche er liefern soll. Es bewahrheitet sich dies namentlich bei den Indulinen. Obgleich annähernd das gleiche Molekulargewicht und die gleiche Menge Salzsäure enthaltend, ergeben die Vertreter dieser Klasse weniger wie die Hälfte als die anderen basischen Farbstoffe. Die letzteren können also da durchaus noch unschädlich sein, wo die Induline schon die Faser und benachbarten Farbstoffe anzugreifen beginnen. — In Bezug auf weitere Einzelheiten des Druckes der Indulinfarbstoffe genügen folgende Bemerkungen: Es soll die verdünnte Tanninlösung in jedem Falle erst zur fertigen, alle übrigen nöthigen Bestandtheile schon enthaltenden Farbe gebracht werden. Mit Unrecht mischt man sie oft schon mit dem gekochten und sogar noch warmen Stärkekleister. Im letzteren Falle spielt die Gerbsäure nicht ausschliesslich das Befestigungsmittel des Farbstoffes auf der Faser, sondern scheint vielmehr mit der Stärke eine besondere Verbindung einzugehen, gleichsam „tannirte Stärke“ zu bilden, welche sich später mit Farbstoff belädt. Hierbei fixirt sich der Lack schlecht und fällt beim Waschen ab. Man dämpft die wohl getrocknete Waare am besten in mittelfeuchtem Dampf. Zu trockener Dampf schwärzt die Farbe. Eine Dauer von 45 Minuten genügt; 1 Stunde gedämpft, wird die Farbe dunkler, verliert aber merklich an Schönheit; noch länger der Einwirkung des Dampfes ausgesetzt, schwärzt sie sich und nimmt den Ton an, welchen Chlorbehandlungen

oder eine mehrmonatliche Aussetzung an der Luft hervorrufen. — In Bezug auf Lichtbeständigkeit steht die Farbe auf der Höhe des Alizarinblau und des Indigos; nur dunkelt sie nach, während diese Farbstoffe erbleichen. Die Brechweinsteinbehandlung ist nicht unumgänglich nothwendig, doch trägt sie bedeutend zur Vermehrung der Waschechtheit bei. — Vor dem Waschen und Seifen muss die gedämpfte Waare breit durch Kreide oder Kuhkoth gezogen werden. — Ein Uebelstand, der diesem Farbstoffe anhaftet und der auf seiner grossen Solidität beruht, muss noch erwähnt werden. Die Mitläufer, auf welche sich derselbe abdrückt, sind sehr schwierig zu bleichen. Auch sollen alle Artikel mit hellen Böden vor der Berührung mit der nicht fertigen blau bedruckten Waare bewahrt werden.

O. Breuer¹⁾ hat durch Handdruck auf Wolle nur schwierig gleichmässige blaue Gründe oder Böden herstellen können, so dass er deshalb zu einem Mittel griff, welches er schon einige Jahre vorher mit Erfolg beim Drucke von Violett angewendet hatte. Derselbe fügte nämlich zur letzteren Farbe 15 Proc. Ammoniak und hatte sich alsdann niemals über Ungleichheit der erzeugten Böden zu beklagen. Wendet man diese Verfahrungsart unmittelbar und in ganz gleicher Weise auf Blau 5 B an, so arbeitet sich diese Farbe etwas besser wie ohne Ammoniakzusatz. Um aber einen ganz befriedigenden Erfolg zu erhalten, muss das Blau 5 B durch eine Säure zersetzt und der gefällte blaue Farbstoff in Ammoniak wieder aufgelöst werden. Man verfährt folgendermaassen. Blauer Niederschlag: Zu 1000 Grm. Blau 5 B werden 10 Liter Wasser zugefügt. Nach Lösen und Fällen mit 100 Grm. Salzsäure von 21° erfolgt Decantiren und Filtriren. Man erhält 10 Kilogrm. in Pastenform. — Druckfarbe: 2 Kilogrm. blauer Niederschlag, 350 Grm. Ammoniak, 500 Grm. Glycerin, 1100 Grm. trockener Senegalgummi. — Zum Coupiren dieser Farbe wendet man als Verdickung: 1000 Grm. Gummiwasser, 35 Grm. Ammoniak, 75 Grm. Glycerin an. Man druckt auf mit Zinn behandelte Wolle, befeuchtet vor dem Dämpfen, dämpft 1 Stunde und wäscht. — Der Ammoniakzusatz beim Wolldrucke ist überhaupt zu allen Anilinfarben anzurathen, eine Thatsache, welche schon seit einiger Zeit bekannt ist und näher studirt zu werden verdient. Auf fast alle künstlichen Farbstoffe macht sich dieser günstige Einfluss bemerkbar, selbst auf solche, welche an und für sich wenig davon verändert werden sollen, wie z. B. die sogen. Ponceaus. — Beim Drucke der Seide leistet ausserdem das Ammoniak einen weiteren Dienst, namentlich bei der Herstellung heller Böden. Nicht nur dass die letzteren gleichmässiger ausfallen, sondern der Ammoniakzusatz verhindert auch die Entstehung jener kleinen hellen, ja weissen Flecken, mit welchen jene Böden oft durchsäet sind und die von Spuren von Kalkseife herrühren als Folge schlecht ausgeführter Reinigungsarbeit. Das Ammoniak zersetzt den fettsauren Kalk.

1) Bullet. de Mulhouse 1884 S. 532.

Obgleich schon in den meisten Reservefarben die Pfeifenerde durch andere Stoffe ersetzt worden ist, wie z. B. durch Bleisulfat, Kreide u. dgl., so gibt es dennoch gewisse Farben, in welchen sie trotz ihrer unangenehmen Seiten beibehalten worden ist, wie z. B. im Reserveweiss, welches das Küpenorange begleitet, sowie in den auf Wolle und Seide angewendeten Farben. In der Absicht, für den letzteren Fall ein Ersatzmittel der Pfeifenerde ausfindig zu machen, hat O. Breuer¹⁾ zuerst an die Silicate des Kalkes und der Magnesia gedacht. Wegen ihrer krystallinischen Beschaffenheit eignen sich jedoch diese Stoffe schlecht zu gedachtem Zwecke. Ungleich günstiger verhält sich gewöhnliche weisse Stärke und scheint letztere dazu berufen, die Pfeifenerde sowohl in den Woll- und Seidefarben, als in den gewöhnlichen Reserven zu ersetzen. Man bedient sich ihrer in folgender Weise: Man zertheilt die weisse Stärke bester Sorte in wenig Wasser und vermischt die erhaltene Paste kalt mit den fertigen Farben oder mit dem zu ihrer Abschwächung dienenden Verdickungsmittel. Die auf diese Art bereiteten Reserven unter Küpenblau drucken sich sehr gut und besitzen dieselbe reservirende Kraft wie die mit Pfeifenerde zusammengesetzten. Die mit Stärke hergestellten, für Woll- und Seidedruck bestimmten Farben bieten folgende Vorthelle dar: Von Hand gedruckt, gestatten sie die Erzeugung von sich gut von einander abhebenden Tonabstufungen; mit Walze gedruckt, lassen sie die Abstreichmesser unversehrt, zerkratzen die Walzen nicht und geben, selbst in den dunklen Böden, einen netten und flusslosen Druck. — Die Menge der Stärke kann auf 250 bis 400 Grm. für 1 Liter Verdickungsmittel getrieben werden, ohne befürchten zu müssen, dass die gedämpften Farben hart und brüchig werden in Folge Aufschwellens der Stärke durch den Einfluss des Dampfes. Diese Farben waschen sich ebenso gut wie diejenigen ohne Stärkezusatz und geben viel reinere Töne wie die letzteren.

Zur Rothbeizätzung auf Küpenblau druckt A. Scheurer²⁾ auf das indigogefärbte Gewebe ein Gemisch von mit Stärke verdicktem Chloraluminium und Kaliumbichromat und dämpft hierauf 1 Minute im Mather und Platt'schen Apparat. Ein Gemisch von Kaliumbichromat und Chloraluminium gestattet so, dunkles Küpenblau bei 1 Minute langem Dämpfen zu ätzen. Die zu druckende Farbe ist folgendermaassen zusammengesetzt: 790 Th. Stärkekleister, 60 Th. $K_2Cr_2O_7$, 150 Th. Al_2Cl_6 von 34° B. Dieses Verfahren verläuft vollständig regelmässig und erfordert keine besonderen Vorsichtsmaassregeln. Man geht durch den Mather u. Platt'schen Schnelldämpfer durch; die bedruckten Stellen sollen beim Herauskommen von rein citronengelber Farbe sein. Die bei der Reaction sich bildenden Stoffe sind: chromsaure Thonerde, chromsaures Chrom, Chromoxyd und Thonerde. Zu langes Dämpfen erzeugt zu viel chromsaures Chromoxyd, dessen Anwesenheit schädlich ist. Nach

1) Bullet. de Mulhouse 1885 S. 322; Dingl. polyt. Journ. 257 S. 323.

2) Comité de chim. de Mulhouse v. 14. Jan. 1885; Bullet. de Mulhouse 1885 S. 316.

dem Dämpfen wäscht man in blossen Wasser, färbt in Alizarin bei niedrig gehaltener Temperatur aus und seift. Das so erhaltene Roth besitzt weder die Lebhaftigkeit, noch die Durchsichtigkeit des auf gewöhnlichem Wege durch Ausfärben von reinem Thonerdemordant und nachfolgendes Schönen erzeugten Roth, sondern es ist durch den grau-violetten Ton, welchen das gleichzeitig fixirte Chromoxyd beim Färben annimmt, verunreinigt. Scheurer glaubt, dass ausserdem irgend ein (nicht genanntes) Zersetzungsprodukt des Indigos mit Chromoxyd in Verbindung treten und an dem bräunlichen Aussehen des erhaltenen Lackes Schuld sein möchte. Dieser Schluss könnte wenigstens aus folgenden Versuchen gezogen werden, welche zwar nach einem von dem beschriebenen abweichenden Verfahren angestellt wurden, aber mit letzterem die Anwendung von doppelt chromsaurem Kali gemein haben. — Dieses Verfahren ist während langer Jahre industriell ausgeführt worden und wird auch jetzt noch von einigen Druckereien befolgt; es besteht im Drucken eines Gemisches von oxalsaurer Thonerde und freier Oxalsäure auf mit Kaliumbichromat vorbereiteten Stoff. Hierbei bildet sich neben dem Aluminiumoxalat eine gewisse Menge von oxalsaurem Chrom und wird das Reinigungs- oder Abzugsbad derart zusammengesetzt, dass so wenig als möglich Chromoxyd haften bleibt. Enthält die Farbe einen starken Ueberschuss von Oxalsäure und fixirt man dieselbe gleich nach dem Drucke durch Ammoniakgas, so bleibt die Thonerde befestigt, während ein sehr grosser Theil des Chromoxydes beim nachfolgenden Waschen weggeht. Umgekehrt würde ein Kalkbad das Chromoxyd fixiren und die Thonerde sich ablösen lassen. — Wenn im Allgemeinen ein Gemenge der beiden Oxalate, desjenigen des Chromes und des Aluminiums, einer Ammoniakatmosphäre ausgesetzt wird, so hält die Thonerde nicht sehr merkliche Mengen von Chromoxyd zurück. — Scheurer hat nun zur Prüfung des eben beschriebenen Aetzverfahrens folgende Versuche ausgeführt: Weisses Stoff und küpenblauer Stoff werden in Kaliumbichromat behandelt und auf diese beiden Reste gleichzeitig dieselbe Farbe aufgedruckt, nämlich ein Gemisch von Aluminiumoxalat mit einer zur vollständigen Zersetzung des Chromates genügenden Menge freier Oxalsäure. Die Aetzung vollzog sich sofort; hierauf wurde durch Ammoniakgas gezogen, gewaschen und in Alizarin ausgefärbt. Dem Färben folgte Waschen und Seifen. Verglich man die in beiden Fällen erzeugten Roth mit einander, so fand man das auf dem weissen Zeuge befestigte bei weitem lebhafter wie das auf dem Küpenblau hervorgebrachte Roth und dennoch hat die Aetzfarbe das letztere vollkommen durchdrungen und war die Zerstörung des Indigos eine vollständige. Hiernach wäre es also nicht unmöglich; dass, wie Scheurer hervorgehoben, ein Zersetzungsprodukt des Indigos Chromoxyd zurückgehalten hat.

Im Allgemeinen ist nach H. Schmid¹⁾ zu der Scheurer'schen

1) Dingl. polyt. Journ. 257 S. 313.

Arbeit zu bemerken, dass, auf einem ähnlichen Principe fussend, die Aetzung von Indigo mit gleichzeitiger Beizung in Thonerde schon von anderer Seite in Vorschlag gebracht worden ist. G. Saget (vgl. J. 1882. 999) druckt zu diesem Zwecke ein Gemenge von Chloraluminium und fein vertheiltem Mangansuperoxyd auf, welches beim Dämpfen Chlor entwickelt, Indigo zerstört und Thonerde fixirt. Dieses Verfahren erscheint vielleicht insofern empfehlenswerther, als das bleibende Mangan leichter entfernbar ist und ihm nicht die beizenden Eigenschaften des Chromes in demselben Maasse zukommen, es also in dieser Hinsicht weniger störend wirken möchte.

Die pastenförmige Orthonitrophenylpropiolsäure wird nach H. A. Costobadie¹⁾ noch in einigen Fabriken vortheilhaft angewendet, wenngleich die meisten Druckereien dieselbe aufgegeben haben. Nach seinen Erfahrungen befestigt sich der künstliche Indigo leichter auf dem Gewebe und erzeugt lebhaftere und widerstandsfähigere Färbungen (welche z. B. Reiben und Seifen besser aushalten) wie der letztere. Costobadie wendet die Propiolsäure namentlich für helle Töne an, in welchem Falle die Druckfarbe nicht zu theuer zu stehen kommt (z. B. 80 Pf. das Kilogramm). Man hängt die bedruckte Waare in der warmen und trockenen Hänge bei 25° während 12 Stunden bis zur völligen Entwicklung des Blau; dann wäscht man, seift bei 75°, trocknet und führt durch den Mather und Platt'schen Dämpfapparat. Dieses kurze Dämpfen genügt, um den unangenehmen, den Stücken anhängenden (von einem flüchtigen Mercaptanäther herrührenden) Geruch zum Verschwinden zu bringen. Dann dient die Propiolsäure dazu, um auf dem Wege des Pflatschens (foularder) einfarbige Helle und gleichmässige himmelblaue Töne zu erzeugen, welche man in Art des Küpenblau (durch Aufdrucken von Chromat und Durchnehmen durch Säure) ätzen kann. — Auch gewisse sogen. Reserve-Artikel können mit der Propiolsäure hergestellt werden, welche mit natürlichem Indigo wohl nicht leicht auszuführen wären, wie z. B. die unten beschriebene „Pflatschblau“ genannte Waare. Die Beizen, welche nachher in gewissen Farbbädern ausgefärbt werden sollen, werden auf Weiss vorgedruckt. Um Weiss unter Pflatschblau zu reserviren, druckt man eine Citronensaft und Oxalsäure haltige Mischung vor, bestehend aus 96 Liter Citronensaft von 28° B., 24 Liter Natronlauge von 36°, 2 Liter Oel oder Talg, 36 Kilogr. Leigomme und 1,2 Kilogr. Oxalsäure. Nach dem Lüften werden die Stücke mit Propiolsäure überdruckt, 12 Stunden bis zur Blaubildung verhängt, aufgerollt, von Neuem mit Propiolsäure bedruckt und wiederum 12 Stunden gehängt. Die Stammfarbe ist zusammengesetzt aus 3,6 Kilogr. Stärke, 36 Liter Wasser, 31,6 Kilogr. 20procentige Propiolsäurepaste und 5,5 Kilogr. Borax. Eine Druckfarbe wird hieraus hergestellt mit 5 Liter Stammfarbe und 500 Grm. xanthogensaurem Natron, eine Pflatschfarbe mit 4 Liter dieser Druckfarbe und 12 Liter Stärke-

1) Bullet. de Rouen 1884 S. 757; Dingl. polyt. Journ. 256 S. 90.

paste. Diese Farben werden mit etwas Alkaliblau geblendet. Die Stücke werden nach vollendeter Blaubildung durch arsensaures Natron bei 75° genommen und dann in Alizarin o. dgl. ausgefärbt. Die Temperatur des Färbebades wird so niedrig als möglich gehalten, um die Schönheit der blauen Farbe nicht zu beeinträchtigen; dann wäscht man und seift, indem man eine Temperatur von 75° nicht übersteigt. Chromgelb und Chromorange werden auf ähnliche Weise unter Propiolblau reservirt; man fügt zu diesen Farben 15 Grm. Oxalsäure auf 1 Liter, um die darauf fallende Indigofarbe zu reserviren. Schöne Orangefärbungen könnten auch erhalten werden, indem man die Beizreserve in Nitroalizarin ausfärbt. Catechubraun wird durch Einwirkung der Pflatschfarbe bedeutend dunkler, was wahrscheinlich einem besonderen Einflusse des Natriumxanthogenats zuzuschreiben ist.

Nach G. H. Underwood in Manchester (Engl. P. 1884. Nr. 421) wird für Indigodruck der Stoff mit Schwefelarsen gebeizt, dann wird der mit Natronlauge gemahlene Indigo aufgedruckt. Derselbe wird durch das Dämpfen des Indigweiss reducirt und später in Oxydirräumen durch Sauerstoffaufnahme in Indigblau zurückverwandelt (vgl. S. 1011).

A. Scheurer¹⁾ legte sehr schöne Proben von gedruckten und gepressten Geweben von Ch. Vignet in Lyon vor.

Die neuesten Fortschritte auf dem Gebiete der Kattundruckerei bespricht O. N. Witt²⁾. Bemerkenswerth ist die Bildung von Oxycellulose (vgl. J. 1883. 1070) durch Chlorkalk, auch durch den Sauerstoff der Luft unter dem gleichzeitigen Einfluss des Lichtes. Getragene Stoffe sind auf den dem Licht ausgesetzt gewesenen Stellen in Oxycellulose verwandelt und so gleichsam gebeizt. Bei einer nochmaligen Färbung ziehen diese Stellen den Farbstoff stärker an und bereiten so dem Färber viele Mühe. Die Entdeckung der Oxycellulose ist nun von höchster Wichtigkeit für die Erklärung vieler bisher räthselhafter Erscheinungen in der Druckerei und Färberei; praktische Verwerthung zur Beizung von Geweben hat sie noch nicht gefunden, weil man bisher kein Mittel besitzt, eine Schwächung des Gewebes bei der Oxycellulosebildung zu umgehen oder auszugleichen. — Wichtig ist die Chrombeize (S. 994) und die Verwendung von Manganbister (vgl. J. 1884. 1116). Man kann auf letzterem weisse und farbige Figuren auf dem so erhaltenen Grund mittels Druckfarben, welche als Aetzmittel Zinnchlorür enthalten, erzeugen. Die so erhaltenen bunten Stoffe kamen früher viel in den Handel, jetzt fabricirt man sie nur noch, um sie durch nachträgliches Behandeln mit schwefelsaurem Anilin oder Naphthylamin oder anderen aromatischen Basen echt auszufärben und so einen dunklen Grund zu erhalten, auf dem die weissen und bunten Aetzmuster scharf hervortreten. Die durch die oxydirende Wirkung des Bisters auf aromatische Amine erzielten Farbtöne sind ganz licht-, luft- und seifenecht. —

1) Bullet. de Mulhouse 1885 S. 614.

2) Sitzungsber. des Vereins zur Beförder. des Gewerbfl. 1885 S. 63.

Das auf Bistergrund vorgedruckte Gewebe ist gewissermaassen halb bedruckt, halb gebeizt; durch die nachträgliche Anwendung der genannten aromatischen Amine kann man die verschiedensten Wirkungen erzeugen. Behandelt man z. B. mit schwefelsaurem Anilin, so entsteht Anilinschwarz, behandelt man mit schwefelsaurem Naphthylamin, so entsteht ein echt rothbrauner Farbstoff, über dessen nähere Zusammensetzung man nichts Genaueres weiss, von dem man aber annimmt, dass er ähnlich wie Anilinschwarz zusammengesetzt ist. Nimmt man noch andere Basen, so erhält man andere Töne, so erzeugt z. B. Betanaphthylamin, ein Braun, welches vom ursprünglichen Manganbister dem äussern Aussehen nach nicht zu unterscheiden ist, aber den Vortheil hat, dass es sich durch reducirende Mittel nicht verändert. Andere Stoffe sind zu dem gleichen Zweck versucht worden. Durch eine kleine Abänderung des Verfahrens kann man Anilinschwarz und Naphthylaminbraun auf dem Gewebe verbinden, man kann nämlich das mit Manganbister bedruckte und alsdann bunt geätzte Gewebe mit Anilinsulfat bedrucken und dann die noch frei bleibenden Stellen in Naphthylamin ausfärben; man erhält so gemusterte Böden. — Man hat gelernt, die wirksamste Türkischrothölbeize aus Ricinusöl zu bereiten (vgl. J. 1884. 1117). Da man im Anfang zu diesem Zweck ausschliesslich Schwefelsäure verwandte, so glaubte man eine ätherartige Verbindung von Schwefelsäure mit Ricinusölsäure als wirksamen Bestandtheil dieser Beize ansprechen zu müssen. Heute weiss man, dass die Beize sich ebenso gut mit Salzsäure oder Natronlauge aus Ricinusöl bereiten lässt und dass das Wirksame an derselben nur die Ricinusölsäure selbst ist. Fast alle Gewebe werden jetzt vor dem Druck in der Weise vorbereitet, dass man sie mit einer ammoniakalischen Auflösung von Ricinusölsäure tränkt, dann trocknet. Die auf solchem Gewebe gedruckten Farben besitzen einen Glanz und eine Widerstandsfähigkeit, welche den auf nicht präparirtem Gewebe gedruckten Farben mangeln. — Beachtenswerth ist ferner, dass man viele fertige Farben zum Beizen für andere Farben betrachten und so schon erzielte Färbungen verändern kann. So wirkt z. B. das Miller'sche Canarin (S. 551) als Beize für fast alle Anilinfarbstoffe. Ein Gleiches thun alle Alizarinfarben. Man kann dieses Verhalten benutzen, indem man z. B. Alizarinroth durch nachträgliches Anfärben mit Safranin, Alizarinviolett mit Methylviolett verschönert. Der Anfang des Druckens mit Indigo bestand in dem örtlichen Auftragen der Küpe. Schon zu der Zeit, als man den Indigo nur im Orient kannte und benutzte, war dies Verfahren üblich; die in Indien gebräuchliche Opermentküpe wurde mit einem Pinsel auf das Gewebe aufgetragen und fixirte sich dann beim Aufhängen in der Luft. Auf Java bemalt man das Gewebe mit dem Pinsel mit einer heissen Schutzmasse, die grösstentheils aus dem Harz von *Damara australis* besteht und färbt nun das so vorbereitete Gewebe in der Küpe aus; dann färben sich nur die Stellen, welche nicht vom Harz bedeckt sind, die andern bleiben weiss, beim nachherigen Waschen mit Aschenlauge entfernt sich das Harz

und man erhält ein weisses Muster auf blauem Grund; man erzeugt so in Holländisch-Indien unter Zuhülfenahme von Catechu und Munjeet zum Theil sehr kunstvolle Gewebe, welche unter dem Namen „Batik“ bekannt sind. Als nun der Indigo in Europa heimisch wurde, fing man auch an, die Gewebe mit Indigo zu bedrucken; man hat zunächst das alte indische Verfahren, das Aufdrucken der Opermentküpe angewandt, ging dann später dazu über, den Indigo in fein geriebenem Zustand auf das Gewebe aufzutragen und hierauf durch Behandlung mit Eisenvitriol und Kalkmilch zu reduciren. Es war dies eine auf dem Gewebe lokalisierte Küpenbildung, welche man als Fayenceblaudruck bezeichnete¹⁾. Noch später hat man die Indigoküpe durch Säuren gefällt, es schlug sich Indigoweiss in einer weniger oxydirbaren Form nieder. Dies niedergeschlagene Indigoweiss konnte verdickt auf das Gewebe aufgedruckt werden und entwickelte sich nachher beim Hängen an der Luft. Endlich vervollkommnete man auch dieses Verfahren, indem man einer allzu raschen Oxydation des Indigo durch Zusatz reducirender Mittel vorbeugte; man schlug eine concentrirte Küpe durch Zinnsalz nieder und erhielt ein Produkt, welches aufgedruckt, an der Luft zu einem blauen Muster sich entwickelte. Dies Verfahren ist bis in die neueste Zeit angewendet worden. — Alle diese Verfahren litten an dem gemeinsamen Uebelstand, dass ein grosser Theil des Indigo sich nicht auf dem Gewebe entwickelte, sondern ausserhalb desselben, in dem zur Verdickung angewandten Stoffe, beim Waschen fiel dann der kostbare Indigo herunter. Der Indigodruck, wie er in früheren Zeiten geübt wurde, darf somit kaum den Anspruch erheben als rationell bezeichnet zu werden. — Eine andere Art, Muster auf Indigo zu erzeugen, schliesst sich an das Verfahren an, welches in Holländisch-Indien verwendet wird; es sind das die Reservedrucke. Man druckt auf ein Gewebe, welches im weissen Zustand sich befindet, ein Muster auf mittels einer Schutzpappe oder einer Reserve, d. h. mit einer Farbe, die aus passend verdickten oxydirenden Stoffen, namentlich Kupfersalzen, besteht; färbt man das so vorbereitete Gewebe in der Indigoküpe aus, so wird an all den Stellen, wo sich die oxydirenden Kupfersalze befanden, der Indigo verhindert, sich auf dem Gewebe zu fixiren, und beim Vergrünen erhält man ein farbloses Muster auf blauem Grund. Auch dies Verfahren fand lange Zeit Anwendung, ist aber mit zahlreichen Uebelständen verknüpft. — Einen grossen Aufschwung nahm die Indigofärberei, als man anfang, den Indigo auf der Faser durch Aetzen zu entfernen; gerade so wie auf dem mit Mangansuperoxyd getränkten Gewebe durch Zinnsalz farbige und weisse Figuren ausgeätzt werden können, lassen sich auch auf dem Indigo Muster erzeugen, wenn man denselben mit oxydirenden Mitteln bedruckt; diese zerstören den Indigo, führen ihn in lösliches Isatin über und die weisse Faser kommt wieder zum Vorschein. Zunächst verwendete man dazu Chromsäure, dann hat man das vorher mit Ferridcyankalium ge-

1) Vgl. Wagner-Fischer: Handbuch d. chem. Technologie 1886 S. 880.
Fischer, Jahresber. d. chem. Technologie. XXXI.

klotzte Gewebe mit verdickter Natronlauge bedruckt, an allen Stellen, wo beide Stoffe in Berührung kamen, konnte sich die oxydirende Wirkung des Ferridcyankaliums geltend machen. Ein wirklich praktisches Indigoätzverfahren verdanken wir C. Köchlin, dessen Verfahren heute noch allgemein angewendet wird. Das Gewebe wird mit einer verdickten Lösung von neutralem chromsauren Kalium bedruckt und dann mit warmer, verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die freiwerdende Chromsäure zerstört den Indigo und legt die weisse Faser wieder bloss. Weil aber ein Ueberschuss von Chromsäure die Fasern angreifen könnte, oder in das Säurebad gelangend, den Indigo an Stellen wegätzen würde, wo dies nicht beabsichtigt ist, so setzt man, und hierin besteht der Hauptvorzug dieses Verfahrens, dem Schwefelsäurebade noch Oxalsäure zu, welche jede Spur überschüssiger Chromsäure zerstört, ohne die Aetzung des Indigos zu beeinträchtigen. Kleine Aenderungen des Verfahrens erlauben, die Aetzung in beliebigen Farben vorzunehmen. Man braucht z. B. bloss eine ungenügende Menge Chromat anzuwenden, um Hellblau zu erhalten. Zur Erzielung anderer Farben verwendet man die volle Menge Chromat, aber man fügt der Farbe Albumin und irgend welche Pigmentfarbe hinzu. Das Säurebad ätzt auf diese Weise nicht nur den Indigo, sondern es coagulirt auch das Albumin und bewirkt so vollkommene Befestigung der Pigmentfarben. — Dieses Aetzverfahren war indessen für gewisse Zwecke doch nicht geeignet; so war es z. B. wünschenswerth, Indigo und Alizarin gleichzeitig auf einem Gewebe zu besitzen, zwei durchaus echte Farben, die sich schön vereinigen und hübsche Wirkungen hervorbringen. Man suchte daher nach Aetzverfahren, die gleichzeitig erlauben, Thonerde auf dem Gewebe zu befestigen; dazu genügt es, chloresaurer Thonerde auf den Indigo zu drucken, durch Hängen zu entwickeln, um ein farbloses Muster zu erhalten, welches nun nicht mehr aus dem ursprünglich blossgelegten Baumwollfaserstoff besteht, sondern auch Thonerde fixirt enthält. Behandelt man die Thonerde in üblicher Weise mit den verschiedenen, zu ihrer Befestigung nöthigen Bädern, Wasserglas, Kuhkoth u. dgl., so bekommt man ein Weiss, welches sich im Alizarinbade roth färbt. — Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man das Gewebe mit rothem Blutlaugensalz tränkt und mit einer verdickten Lösung von Thonerdenatron bedruckt; an allen Stellen, wo dies aufgedruckt wird, entwickelt sich Weiss. gleichzeitig schlägt sich Thonerde nieder, nachträglich kann das Gewebe im Alizarinrothbade ausgefärbt werden. — Es war nun wünschenswerth, auch solche Methoden zu besitzen, die in vollkommener Weise erlaubten, blaue Muster auf weissem oder farbigem Grund zu erzeugen. Dieses kann geschehen, durch Bildung des künstlichen Indigo aus Ortho-nitrophenylpropiolsäure auf der Faser selbst, durch Reduction bei Gegenwart von Alkalien (S. 1022). Als ein zu diesem Zweck taugliches Reductionsmittel gebrauchte man früher Traubenzucker, jetzt benutzt man nur Xanthogensäure und dieses ist ein grosser Uebelstand, da der unleidliche Geruch dieses Produkts den damit behandelten Ge-

weben hartnäckig anhaftet und durch Waschen u. dgl. nicht entfernt werden kann. Auch der Preis des künstlichen Indigos ist ein viel zu hoher, um an ausgiebige Verwendung desselben denken zu können. Die Orthonitrophenylpropiolsäure findet daher höchstens noch für sehr kleine, wenig Farbstoff erfordernde Muster Anwendung. — Die so bedeutsame Entdeckung Baeyers hat somit nicht den gehofften Erfolg in technischer Beziehung gehabt; dagegen ist ein anderes Verfahren in Aufnahme gekommen, welches die grösste Zukunft besitzt, eine örtliche Küpenbildung, deren Auffindung Schlieper und Baum gelungen ist (vgl. J. 1883. 1103). Man tränkt das Gewebe vor dem Druck mit Traubenzucker, trocknet scharf, bedruckt die Gewebe mit einer Farbe, die aus fein gemahlenem Indigo, Natronlauge und Verdickungsmitteln besteht, und so dick ist, dass sie auf dem Gewebe haftet, nicht aber in dasselbe eindringt; das Gewebe wird nun alsbald getrocknet und gedämpft. Bei dieser letzteren Operation verflüssigt sich die Farbe, dringt in das zuckerhaltige Gewebe ein und nun beginnt die Reaction. Der Indigo wird zu Indigoweiss reducirt, welches sich mit dem Gewebe fest verbindet. Nach dem Dämpfen sehen die gedruckten Stellen graugrün aus, an der Luft aber entsteht Indigo, beim Waschen fallen die löslichen Nebenprodukte der Reaction ab, während der Indigo, mit der Faser fest verbunden, zurückbleibt. Der grosse Vorthail dieses Verfahrens besteht darin, dass man Indigo nur einseitig auf die Faser aufbringt, während die Färberei unter allen Umständen beide Seiten des Gewebes mit Farbstoff bedeckt; man braucht daher um „uni“ blaue Gewebe zu erzielen, nur halb so viel Indigo als man bei Anwendung der Küpe brauchen würde; ein anderer Vorthail ist der, dass man so befestigten Indigo auch ätzen kann, gerade wie das Küpenblau. Kurz es ist anzunehmen, dass dieses Verfahren doch grosse Ausdehnung erfahren wird, jedoch müssen die kleinsten Einzelheiten des Verfahrens innegehalten werden, wenn man des Erfolges sicher sein will. — Auch dieses sinnreiche Verfahren ist vielfacher Anwendungen fähig, eine der hübschesten ist seine Verwendung auf alizarinroth gefärbtem Stoff. Die sonst sehr echten Alizarinlacke werden durch die stark alkalische Indigofarbe in ihrem Zusammenhang gelockert. Behandelt man nun den Stoff nachträglich noch mit ziemlich starker Schwefelsäure von 7° Bé., so findet an allen Stellen wo Indigo sitzt, ein völliger Zerfall des Alizarinlackes statt. Das Alizarinroth wird an diesen Stellen thatsächlich durch Indigoblau ersetzt und es entsteht eine blaue Zeichnung auf rothem Grund. Diese Farbenzusammenstellung ist ungemein beliebt, man kann gewissermaassen sagen, dass die Vereinigung von Türkischroth mit Blau fast alle wechselnden Moden überdauert, es ist daher natürlich, dass man noch nach anderen Mitteln gesucht hat, um das gleiche Resultat zu erzielen. — Eine der hübschesten Methoden zu diesem Zwecke beruht auf der Entdeckung, dass man das Alizarinroth ebenso reserviren kann, wie Indigo (vgl. J. 1883. 1105). Mit Hülfe von Alizarinblau lassen sich blaue Muster auf rothem Grund durch Reservage des letzteren leicht herstellen. Zu diesem Zweck druckt

man auf das Gewebe die blaue Zeichnung mit der Alizarinfarbe, der man indessen irgend einen Stoff zusetzt, welcher mit Thonerde leicht lösliche Verbindungen eingeht, z. B. Weinsäure. Nach dem Trocknen druckt man über das ganze Gewebe, ohne Rücksicht auf die Zeichnung, das gewöhnliche Alizarinroth. Bei dem nun folgenden Dämpfen entwickeln sich beide Farben, das Roth indessen nur da, wo es auf dem Stoff keine seiner Entwicklung feindliche Weinsäure angetroffen hat. Nach dem Waschen treten dann beide Farben für sich hervor. Besonders wichtig ist das von Brunck zuerst technisch verwerthete Alizarinblau. So lange dasselbe als solches in den Handel gebracht und nur durch essigsaures Chrom befestigt wurde, war seine Anwendung eine beschränkte, und erstreckte sich nur auf jene Fälle, in denen ein absolut seifenechtes Blau verlangt wurde. Man erkannte bald, dass ein Zusatz von Natriumbisulfit die Farbe wesentlich verbesserte. Wirklich bedeutsam wurde ihre Verwendung erst, als es Brunck gelang, eine in Wasser leicht lösliche Doppelverbindung des Alizarinblaus mit Natriumbisulfit herzustellen, welche unter dem Namen Alizarinblau S sich im Handel befindet. Seine Befestigung erfolgt durch Zusatz einer aus essigsaurem Chrom und essigsaurem Nickel bestehenden Beize zur Druckfarbe und nachfolgendes Dämpfen. Man verwendet jetzt das Alizarinblau sehr häufig und erzielt Zeichnungen, die vom tiefsten Blau bis Violett reichen und sehr echt sind (vgl. J. 1883. 1100). — In ähnlicher Weise wie unter Alizarinroth reservirt man jetzt auch weisse und zarte farbige Muster unter Anilinschwarz. Nur setzt man hier statt der Weinsäure andere geeignete Verbindungen, besonders essigsaure und rhodanwasserstoffsäure Salze, den Druckfarben zu. — Ein anderer Weg zur Erzielung blau und rother Muster besteht darin, schon gedrucktes, aber noch nicht durch Dämpfen entwickeltes Alizarinroth an seiner Entwicklung zu verhindern, indem man eine passend zusammengesetzte blaue Farbe über dasselbe druckt. Es eignen sich hierzu vor Allem die bekannten Preussischblau-Dampffarben, welche einen reichlichen Zusatz von Weinsäure enthalten. Leider ist aber dieses Blau nicht sehr echt und namentlich durch seine Empfindlichkeit gegen Alkalien vom Indigo leicht zu unterscheiden. — Ein Indigoersatz, von dem man sich bei seinem Erscheinen sehr viel versprach, ist das Indophenol. In seinem Ton und all seinen Eigenschaften gleicht dasselbe dem Indigo so vollständig, dass man beide Farbstoffe sehr leicht verwechseln kann, nur im Verhalten gegen Säuren sind beide verschieden. Indigo ist indifferent gegen alle Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, welche ihn unter Gelbfärbung zerstört. Indophenol ist ziemlich empfindlich fast gegen alle Säuren und färbt sich dabei unter Zersetzung roth. Dies ist der Grund, weshalb die im Anfang auf dieses Produkt gesetzten Hoffnungen nur unvollständig in Erfüllung gingen. Indophenol bildet genau wie Indigo ein farbloses Reduktionsprodukt, welches in alkalischer Lösung begierig Sauerstoff absorbirt und wieder zu Indophenol wird. In saurer Lösung, namentlich in Gegenwart von Zinnverbindungen, ist dagegen dies Produkt sehr be-

ständig; darauf gründet sich auch seine Anwendungsweise. Man übergiesst Indophenolblau mit essigsaurem Zinn, wobei es in Indophenolweiss übergeht. Die so erhaltene Paste wird verdickt und gedruckt. Beim Dämpfen verfliegt die Essigsäure und eine Oxydation zu Indophenolblau findet statt, welches nunmehr wasch- und lichtecht fixirt zurückbleibt (vgl. J. 1882. 984). — Wenn nun auch im Kattundruck die Verwendung des Indophenols in Folge seiner Säureempfindlichkeit eine beschränkte geblieben ist, so hat es sich doch im Wolldruck einzubürgern vermocht und dient hier zur Erzeugung des oft genannten Blau- und Rothartikels in vortrefflicher Weise.

Was für die Baumwolle das Alizarin, das sind für die Wolle die Azofarbstoffe, namentlich das Azoponceauroth; man erzeugt mit denselben scharlachrothe Farben, welche dem Türkischroth an Feuer und Glanz nichts nachgeben; diese Farben sind aber sehr echt und es war schwer, sie zu entfernen. Man hat indessen die Beobachtung gemacht, dass das Indophenol in seinem reducirten Zustand ein sehr gutes Aetzmittel für Azoponceau auf Wolle abgibt; man kann mit reducirten Indophenolfarben das Ponceau in einer Art und Weise von der Wolle fortätzen, wie es mit Zinnchlorür allein kaum gelingt. Das Indophenol tritt dabei an den Platz des von ihm zerstörten Ponceau und man erzielt auf diese Weise Muster, welche ungemein glänzend und beliebt sind. — Witt erwähnt noch ein Indigoersatzmittel, welches schon recht alt ist, sich aus den bescheidensten Anfängen entwickelte, später aber recht grosse Anwendung fand. Ueber die eigentliche Natur dieses Indigoersatzes, welcher von verschiedenen Fabrikanten hergestellt wird, ist Genaueres nicht bekannt; man weiss nur, dass derselbe aus Blauholzextract mit Hülfe von Kaliumbichromat und Natriumbisulfit bereitet wird; er dürfte daher vielleicht aus der Bisulfitverbindung eines Oxydationsproduktes des Blauholzfarbstoffes bestehen. Die Anwendung dieses Stoffes in der Druckerei erfolgt unter Benutzung von essigsaurem Chrom als Beize; man erzielt so Töne, welche dem Indigo ähnlich, aber etwas grauer sind als dieser; die erzielten Farben sind nicht sehr echt.

Unter den neueren violetten Farbstoffen sind nur wenige zu erwähnen, deren Verhalten im Druck neue Gesichtspunkte darbieten. Es sind dies die Neutralfarben, deren Verwendung indessen eine beschränkte ist, vor Allem aber das Gallocyanin, ein gleichzeitig basischer und saurer Körper, welcher durch die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure entsteht. Dieser Farbstoff lässt sich nur mittels Chromoxyd auf dem Gewebe fixiren und ist durch seine ausserordentliche Licht-, Luft- und Seifenechtheit zweifellos dazu berufen, eine grosse Rolle in der Druckerei zu spielen. In Verbindung mit Kreuzbeeren lässt er sich ebenfalls zum Ersatz des Indigo benutzen (vgl. S. 555). Von ganz besonderem Interesse für die Druckerei sind ferner das Gallein und Coerulein, zwei durch Baeyer entdeckte Farbstoffe, welche lange Zeit technisch unbeachtet blieben, jetzt aber eine um so wichtigere Rolle spielen. Das Coerulein findet im Druck täglich

ausgedehntere Verwendung, fast alle die jetzt so beliebten olivgrünen Töne auf den Geweben werden mit demselben erzeugt; Coerulein ist ebenso licht-, luft- und waschecht wie Alizarin und Indigoblau, und leicht zu fixiren, indem man es mit essigsaurem Chrom und Natriumbisulfit aufdruckt; auch kann man dasselbe, ebenso wie Alizarinblau, unter Alizarinroth reserviren. Die von Brunck, gleichzeitig mit dem Alizarinblau S entdeckte wasserlösliche Bisulfitverbindung des Coerulein hat sich bis jetzt nicht einzubürgern vermocht. — Indulin ist ein schon ziemlich lange bekannter Farbstoff, der von Martius und Griess entdeckt wurde. Die Sulfosäure dieses Farbstoffes findet schon lange Zeit Verwendung zur Erzeugung dunkelblauer Töne in der Woll- und Seidenfärberei, erst in neuerer Zeit aber hat man begonnen, dasselbe für Grau im Baumwolldruck zu verwerthen. Auch das spritlösliche Indulin findet jetzt im Baumwollendruck Verwendung, indem man dasselbe in Pastenform, unter Zusatz von Aethylweinsäure, aufdruckt. Beim Dämpfen zersetzt sich die Aethylweinsäure, der frei werdende Alkohol bringt das Indulin in Lösung und lagert es im Gewebe ab (vgl. S. 1016).

Unter den rothen Farbstoffen findet im Druck nach wie vor das Alizarin die ausgedehnteste Anwendung. Dasselbe dient fast ausschliesslich zur Erzeugung aller Töne vom zartesten Rosa bis zum tiefsten Braunroth. Neuerungen in der Art seiner Verwendung liegen nicht vor; die alten, ursprünglich für die natürlichen Krappfarbstoffe ausgearbeiteten Vorschriften sind heute noch gültig. Da indessen bei der Verwendung des Alizarins das zur Erzielung schöner Farben unumgänglich nöthige Seifen mitunter lästig fällt, die Alizarindruckfarben auch weniger bequem und billig herzustellen sind als für andere Farbstoffe, so hat man sich schon mehrfach bemüht, auch einen Ersatz für Alizarin zu finden. Grosse Hoffnungen setzt man in dieser Beziehung auf das ganz neuerdings eingeführte Azarin, die Bisulfitverbindung eines Azofarbstoffes, welcher aus Didiazodioxysulfobenzid einerseits und β -Naphthol andererseits bereitet wird; das Originelle dieser Erfindung liegt in der Einführung der Sulfongruppe, durch deren Anwesenheit die den Azofarbstoffen sonst eigene Sublimirbarkeit vernichtet wird. Das Azarin fixirt sich leicht und schön mit essigsaurer Thonerde, scheint ziemlich echt zu sein und wird seine Hauptanwendung wahrscheinlich zur Erzielung heller Rosatöne finden; es lässt sich auch, wahrscheinlich mit Zinnchlorür, ätzen. Um mit Azarin die gelbrothen Töne des Alizarins nachzuahmen, kann man dasselbe mit gelben Farbstoffen mischen oder überfärben; man verwendet hierzu Stoffe, welche eine gewisse Affinität zur Baumwolle haben, z. B. das Flavophenin, ein Azofarbstoff, der die Eigenthümlichkeit besitzt, dass er im blossen Seifenwasser auf die Baumwollfaser aufgeht und sie vollkommen echt färbt. — Man hat angefangen, in jüngster Zeit derartigen Farbstoffen, die sich schon ohne Beize mit der Pflanzenfaser verbinden, eine grössere Beachtung zu schenken. Man glaubte früher, dass derartige Stoffe nicht recht nützlich seien; man wusste ja, dass z. B. Bismarckbraun sich mit der Faser direkt ver-

bindet, doch hielt man derartige Färbungen nicht für echt; in neuerer Zeit hat man indessen gefunden, dass es doch Farbstoffe gibt, welche sich vollkommen fest mit der Faser verbinden, wie z. B. das eben genannte Flavophenin, das Kanarin, endlich das Kongoroth (S. 1012). Die sonstigen Neuerungen auf dem Gebiet der gelben Farben sind für den Kattundruck weniger wichtig. Es wären als solche neue gelbe Farbstoffe zu nennen das Auramin (J. 1884. 1038), ein sehr glänzender, aber etwas licht- und säureempfindlicher Farbstoff und das Flavanilin (vgl. J. 1884. 1139). Ferner ist zu erwähnen die Erzeugung von Kadmiungelb auf der Faser durch Dämpfen eines Gemisches von Kadmiumnitrat und Natriumhyposulfit, endlich das sogenannte schwefelfeste Chromgelb, ein Chromgelb, welches etwas Kadmiumnitrat enthält und daher mit Albumin befestigt werden kann, ohne durch den Schwefelgehalt des letzteren gebräunt zu werden. An den Aufdruck des Chromgelbs in Form seiner Lösung in citronensaurem Ammoniak und Entwicklung der Farbe durch Dämpfen mag endlich ebenfalls erinnert werden. — Nach einer Bemerkung von Liebermann befand sich ein dem Mather und Platt'schen sehr ähnlicher Dämpfer Mitte der 60er Jahre bereits in der Dannenberger'schen Kattunfabrik in Berlin.

Wird nach K. Zürcher¹⁾ die in gewöhnlicher Weise zusammengesetzte, KClO_3 oder NaClO_3 oder $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ neben CuS enthaltende Anilinschwarzfarbe unmittelbar nach dem Drucke in einem kühlen und gelüfteten Raume verhängt, so dass sie während 3 bis 4 Stunden dem Luftzuge ausgesetzt ist, so wird sich beim nachherigen Hängen in den eigentlichen Oxydationskammern, je nach der Temperatur, welcher der bedruckte Stoff im ersten Raume ausgesetzt war, gar kein Schwarz mehr oder nur ein schwaches und stellenweise gutes Schwarz entwickeln. War jene Temperatur $+3^\circ$, so bildet sich sehr wenig oder gar kein Schwarz. Eine Temperatur von $+13^\circ$ ist günstiger; aber die Schwarzbildung ist noch schwach. Bei -13° ist das Ergebniss besser wie bei $+3^\circ$ und gleicht demjenigen bei $+13^\circ$; bei 25° endlich ist die Festigung des Schwarz eine normale. Je bewegter die Luft bei jenem ersten Verhängen war, desto schlechter das Schwarz; je mehr das bedruckte Zeug vor Einwirkung der bewegten Luft bewahrt wird, um so besser ist das Schwarz, unabhängig von der dabei herrschenden Temperatur. Im Allgemeinen wird das Schwarz um so weniger gelitten haben, je kürzer die Dauer jener ersten Aussetzung war. Wenn man die mehr oder weniger lange gelüfteten bedruckten Zeugproben, anstatt dieselben in die Oxydationskammern zu bringen, mit einer concentrirten Chromsäurelösung befeuchtet, so werden die während längerer Zeit der frischen Luft ausgesetzten Farben nicht mehr mit derselben reagiren, während die nicht gelüftete Farbe damit in normaler Weise Schwarz erzeugt. Die in folgender Art zusammengesetzten Farben verhalten sich hierbei in ganz

1) Bullet. de Mulhouse 1885 S. 319; Dingl. polyt. Journ. 257 S. 162.

gleicher Weise: 1 Liter Stärkekleister und 100 Grm. Anilinsalz oder 0,5 Liter Stärkekleister und 0,5 Liter Anilinchlorat von 7° B. oder 1 Liter Farbe a und 1 Liter Farbe b. Die mit diesen Farben bedruckten Stoffproben werden, wenn sie nicht gelüftet worden sind, schwarz mit Chromsäure; letztere wirkt nicht mehr auf sie ein, wenn vorher gehörig lange Lüftung stattgefunden hat. Daraus würde hervorgehen, dass bei gegebenen Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen sich die Anilinsalze unter dem Einflusse von Luftzug vom Gewebe entfernen und verflüchtigen können. Dies scheint namentlich bei einem leichten Feuchtigkeitsgehalte des Stoffes stattzufinden; denn bei starker trockener Kälte oder bei höherer Temperatur, bei welcher die Faser trockener bleibt, scheint diese Verflüchtigung der Anilinsalze geringer zu sein oder ganz aufzuhören. Auch ohne Luftzug mag sich Anilinsalz verflüchtigen, aber in weit geringeren Mengen. Bei einer Temperatur von $+13^{\circ}$ und darunter, wobei Anilinschwarzbildung nicht stattfindet, können die Salze des Anilins weggehen, ohne eine Spur von Schwarz zurückzulassen. — Ähnliche Versuche lassen sich auf Glasplatten ausführen. Tropfen einer Lösung von 60 Grm. NaClO_3 und 100 Grm. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ in 1 Liter Wasser werden vergleichsweise auf solchen Platten, die einen an einem gelüfteten Orte bei $+6^{\circ}$, die anderen bei 25° bis zum Trocknen ausgesetzt und hierauf in einen Raum von 35 bis 40° Temperatur gebracht. Die bei 6° ausgesetzte Platte gibt kein Emeraldin mehr oder höchstens noch in den ganz dicken Schichten der eingetrockneten Mischung, während die andere Platte reiche Emeraldinbildung zeigt. Der Erfolg ist derselbe bei Zusatz von 50 Grm. Schwefelkupfer zur oben genannten Mischung.

Um nach Fr. Dietze in Mittweida (D. R. P. Nr. 34 532) Gewebe, Stoffe, Garn u. dgl. waschecht mit einer metallisch glänzenden Farbe zu bedrucken, wird ein Gemenge aus gekochtem Leinöl und Bronzepulver unter Zusatz eines Verdickungsmittels (Weizenstärke o. dgl.) benutzt.

Zur Herstellung eines Schlichtemittels werden nach V. Duncanel (Oester. P. Kl. 86 v. 21. April 1885) 9 bis 10 Kilogramm Stärke in 60 Liter kaltes Wasser eingerührt und damit einige Stunden stehen gelassen, worauf man die Lösung von 3 Kilogramm Aetznatron in 20 Liter kaltem Wasser zusetzt. Will man dieses alkalische Klebmittel neutralisiren, so fügt man nach einiger Zeit ein Gemisch von 1 Kilogramm Schwefelsäure und 20 Liter Wasser zu.

In einer grossen Wachtuchfabrik wurde im März 1884 während des trockenen Ostwindes die Elektrizitätsentwicklung bei der Walze, von welcher das Wachtuch in die Hänge geht, so stark, dass mehrere Centimeter lange Funken übersprangen. Ein solcher Funke, welcher zu der Hand eines Arbeiters übersprang, entzündete das entwickelte Gemisch von Benzindampf und Luft, das ganze Stück Wachtuch stand sofort in Flammen und nur der Umstand, dass das ganze Gebäude massive Decken hat, verhinderte grösseres Unglück. Auf den

Vorschlag von F. Fischer¹⁾ wurde nun, sobald die relative Feuchtigkeit in dem Raume weniger als etwa 70 Proc. beträgt, durch Einlassen von Dampf die Luft angefeuchtet. Der Erfolg entsprach den Erwartungen, da nennenswerthe Elektrizitätsentwicklung nicht wieder bemerkt wurde. Als jedoch im Februar d. J. bei trockenem Ostwind eines Tages die Luftanfeuchtung versäumt wurde, trat wieder starke Funkenbildung ein und bald darauf stand Alles in Flammen. Es sollte daher in derartigen Fabriken stets für entsprechende Luftanfeuchtung gesorgt werden.

Papier.

A. Behr in Cöthen (*D. R. P. Nr. 31 548) hat seine Anlage zur Gewinnung von Zellstoff und Glykose aus Holz (vgl. J. 1884. 1141), bei welcher Oel zum Ausziehen der Inkrusten benutzt wird, erweitert und anders angeordnet²⁾. (Die praktische Brauchbarkeit bleibt fraglich.)

Th. Gr. Young in Durris und J. Pettigrew in Dinside, Schottland (Amerik. P. Nr. 322 822), wollen zur Zellstoffgewinnung aus Holz, Stroh u. dgl. diese Stoffe mit Lösungen von Salpetrigsäure oder Salpetersäure längere oder kürzere Zeit in einem offenen Kessel kochen. Die Dauer des Kochens ist verschieden, z. B. bei Fichtenholz und einer Lösung von 1,1 spec. Gew. etwa 40 Minuten. Nach dem Kochen wird die Lösung abgelassen und die in den Stoffen noch verbliebene Säure durch Auswaschen entfernt, worauf die Stoffe dann nochmals mit Alkalien (bei Holz z. B. 5 Proc. vom Gewichte des rohen Holzes) etwa 30 Minuten lang gekocht werden. Die verwendeten Alkalien sollen auf gewöhnlichem Wege wiedergewonnen und die beim ersten Kochen aufsteigenden salpetersäurigen Gase in einen Thurm geleitet werden, um sie dort niederzuschlagen. Die Säurelösungen können mehrere Male zum Kochen gebraucht und dann abgedampft werden, um die im Rückstande sich vorfindende Oxalsäure und salpeterige Säure wiedergewinnen³⁾.

Die bei Sulfitkochen entstehenden Gase, die durch Aufnahme von Sauerstoff aus dem Dampfe, Wasser und Holze Schwefelsäure bilden können, welche den Zellstoff schwärzt, werden bisher gewöhnlich mit dem Dampfe von Zeit zu Zeit abgeblasen. Um nun hierbei die Gase nicht verloren gehen zu lassen, verbinden Ch. S. Wheelwright in Providence und G. E. Marshall in Turner's Falls, Nordamerika (*D. R. P. Nr. 32 528) den Dampfraum des Kochers A (Fig. 299 S. 1034) mit einem Kühler H, dessen Thätigkeit durch einen Dampfwaterableiter geregelt wird, indem die durch das Rohr h abziehenden Dämpfe in der Kühlturbine niedergeschlagen werden und diese mit dem Ableiter un-

1) Dingl. polyt. Journ. 256 S. 31.

2) Dingl. polyt. Journ. 258 S. *312.

3) Papierzeit. 1885 S. 1664.

mittelbar verbunden ist. Wenn die Zersetzung des Holzes beendet ist, werden Dampf und Gase vollends abgeblasen und, um die darin enthaltenen Chemikalien wieder zu gewinnen, nach einem besonderen Kühler *K* (Fig. 300) geleitet, aus welchem die flüssige Säure in einen Behälter *M* gelangt, wo sie mit einer entsprechenden Base vereinigt und

Fig. 299.

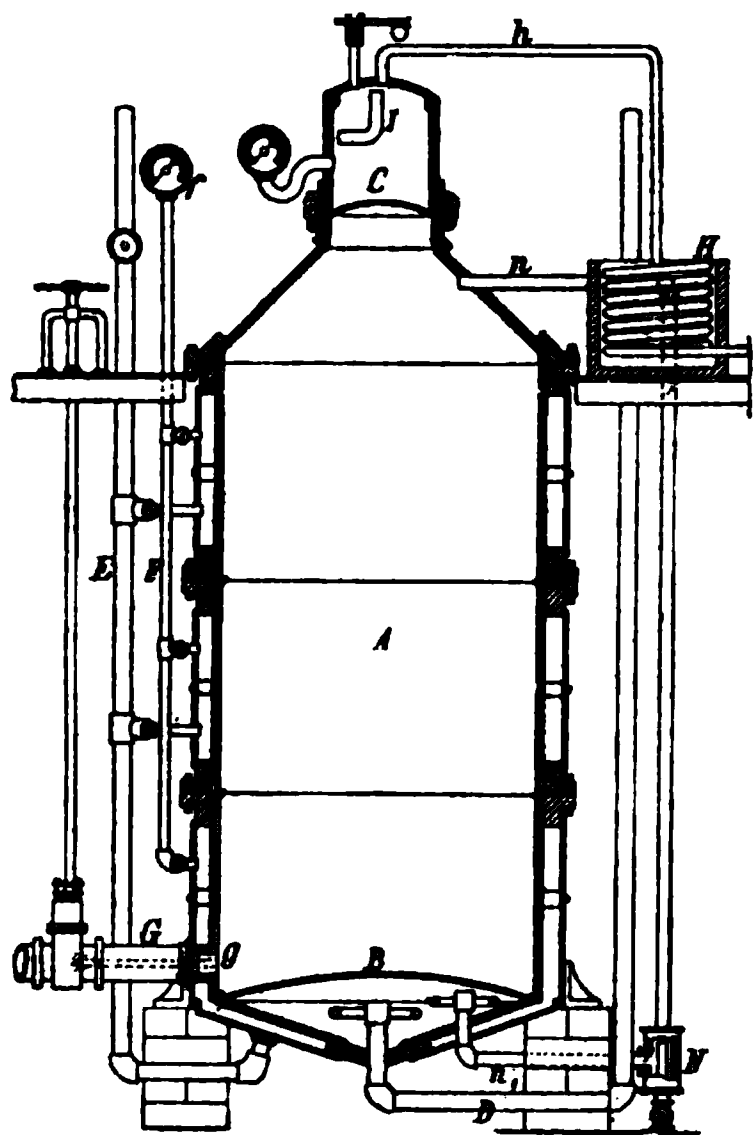
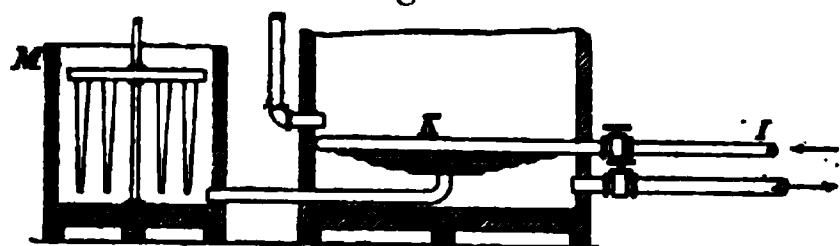


Fig. 300.



dabei durch einen drehenden Rechen umgerührt wird. — Der Dampfmantel ist, wie der Kocher selbst, aus mehreren hohlen Ringstücken zusammengesetzt. Die Ringstücke werden aus zwei durch Stehbolzen unter einander abgesteifte Blechcylinder, die durch gusseiserne Flanschen oben und unten mit einander verbunden sind, gebildet. Mit diesen Flanschen werden die einzelnen Ringstücke unter einander verschraubt und die Platten des inneren Bleibeleges an den Flanschen umgebogen und gleich zwischen denselben mit zusammengepresst, wie dies oben an dem dargestellten Kocher Fig. 299 ersichtlich ist, oder die einzelnen Bleicylinder werden an den Flanschenstellen zusammengelöthet. In die einzelnen Hohlringe wird Dampf durch das Rohr *E* eingeleitet und stehen dieselben durch ein gemeinschaftliches Rohr *F* mit einem Manometer *f* in Verbindung. Der Kocher erhält einen Siebboden *B*, unter welchem mit einer Vertheilungsdüse das Dampfrohr *D* mündet, und einen Dampfdom *C*, welcher, um ein Mitreissen von Holztheilchen in denselben zu verhindern, mit einem Siebe vom Kochraume getrennt ist. Aus dem Dampfdom *C* führt das Rohr *h* für den beständigen Abzug von Dampf und Gasen und das Rohr *I* für den Abzug am Ende des Kochens nach den entsprechenden Kühlern *H* und *K*. Um die Lauge während des Kochens beständig in Wallung zu halten und ein Absetzen der in der Lauge gelösten Stoffe zu verhindern, wird die Flüssigkeit aus dem Kocher am Boden durch das Rohr *n*₁ von einem Dampfstrahlgebläse *N* ausgesaugt und nach oben gedrückt, wo sie in dem Rohre *n* wieder in den Kocher tritt. Zum Ein- und Ablassen der Lauge dient das mit einem Absperr-

schieber versehene Rohr G . Um nun ein Absetzen von Stoffen in diesem Rohre bis zum Absperrschieber hin zu verhindern, wird die Rohrmündung durch einen besonderen Spund g verschlossen.

D. O. Francke in Mölndal, Schweden (Amerik. P. Nr: 304 092) beschreibt einen wagerechten, während des Betriebes sich drehenden Kocher. Der cylindrische, an seinen Enden stumpf zugespitzte Stahlblechkessel ruht auf Rollen R (Fig. 301) und ist mit einem Zahnkranz z versehen, in welchen die beliebig angetriebene Schnecke s greift. Von beiden Enden treten in den Kessel durchlochte Rohre D , durch welche der zum Kochen nöthige Dampf zugeleitet wird. Die innere Bleiverkleidung besteht aus zusammengelötheten Platten und wird der so hergestellte innere Bleicylinder an der Kesselwandung durch Ringe H anliegend erhalten. Die Ringe H sind an einer Stelle aufgeschnitten, um sie durch Keile K aus einander treiben zu können. Zum Befahren des Kessels ist derselbe mit einem Mannloche E versehen. Um Undichtheiten in der Bleiverkleidung von aussen bemerken zu können, ist durch die Stahlblechwandung eine grosse Anzahl Hähne h geschraubt, welche während des Betriebes stets offen sind. Tritt nun an einer Stelle die Kochlauge hinter die Bleiverkleidung, so tropft dieselbe durch den nächstliegenden Hahn h aus. Man schliesst dann diesen Hahn, bis man die Ausbesserung ausführen kann. Erwähnt mag noch werden, dass die Kochflüssigkeit mit Stoff etwa $\frac{2}{3}$ des Inhaltes beträgt und dass nach einer Kochung der Kocher durch das Condensationswasser gänzlich gefüllt wird. Nach dem Einbringen der ersten Lauge findet während der Arbeit kein Nachfüllen statt.

Bei einer amerikanischen Ausführung eines Sulfitkochers ist der Kessel, wie auch die Bleiverkleidung in zwei Längshälften getheilt. Die beiden Kesselhälften b und b_1 werden, wie in Fig. 302 und 303 veranschaulicht ist, mit gusseisernen Flanschen a durch Schrauben ver-

Fig. 301.

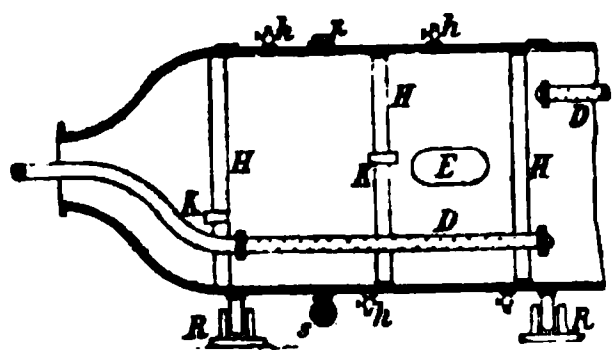


Fig. 302.

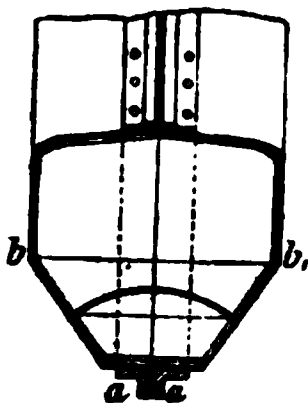
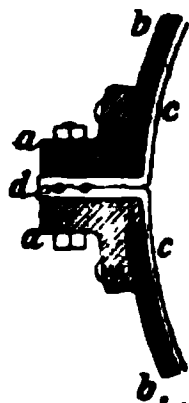


Fig. 303.



bunden und die Längskanten der Bleiverkleidung c einfach umbogen und zwischen den Flanschen a mit festgeklemmt. Die Flächen des Bleibleches, welche dabei auf einander zu liegen kommen, werden mit Riefen versehen, die in einander passen, um eine gute Dichtung zu erhalten. Ausserdem wird noch eine besondere Dichtung durch Asbestschnüre d o. dgl. hergestellt. Der obere Theil des Kessels ist zu einem Dampf-

dome zusammengezogen und der untere Theil endet mit einer Verengung, damit der dort befindliche falsche Boden kleiner wird und die Auskleidung besser Stand hält. Am unteren Ende des Kessels liegt die Bleiverkleidung nicht dicht auf dem Eisenbleche, sondern bleibt etwas davon entfernt, damit sich etwaige durch die Bleiverkleidung dringende Flüssigkeit unten sammeln und von dort abgelassen werden kann. Würde diese Flüssigkeit zwischen dem Blei- und Eisenbleche bleiben, so könnte sie sich beim Wiederanheizen in Dampf verwandeln und das Bleiblech nach innen aufblähen. Der Kocher soll durch seine Längstheilung weniger Flanschenlänge, also auch geringere Gefahr des Undichtwerdens bieten als die in Ringstücken zusammengesetzte und sich auch billiger herstellen lassen¹⁾. — Th. Routledge, der Erfinder des Espartozellstoffes, soll den sonderbaren Vorschlag gemacht haben, Sulfitkocher ganz aus Blei herzustellen. In welcher Weise die erforderliche Widerstandsfähigkeit dabei erzielt wird, ist nicht angegeben.

Nach L. Gottstein²⁾ erfordern liegende Kocher wenig Ausbesserungen und sind diese gerade bei liegenden Kochern leicht und in verschwindend kurzer Zeit auszuführen. Kommt man übrigens doch zu der Ueberzeugung, dass das Drehen schädlich ist, so kann man den Kocher nach freiem Ermessen ruhen, oder stündlich einmal, vielleicht auch nur am Schluss, behufs bequemer Entleerung, drehen lassen. Zudem haben diese Kocher noch den Vorzug, dass sie das Absetzen von schwefligsaurem Kalk, und dadurch die Entwerthung eines Theils des Stoffes, ausschliessen. Es könnte demnach Wunder nehmen, dass sich das Francke'sche Verfahren nicht mehr eingeführt hat, wenn nicht ein Blick auf den in Mölndal hergestellten, allerdings sehr mangelhaften Stoff, nach dem doch in erster Linie, wenn auch mit Unrecht, das Verfahren beurtheilt werden dürfte, eine Erklärung hierfür böte. Dass man mit diesen liegenden Kochern auch sehr schöne Cellulose herstellen kann, beweist eine im grossen Ganzen nach diesem Verfahren eingerichtete deutsche Fabrik. In Mölndal selbst wird fast durchgängig mit zu schwacher Lauge gekocht, und die Bestimmung der Beendigung des Kochprocesses, durch Beurtheilung aus dem Probehahn herausgespritzter Cellulose, nicht aber durch gleichzeitige Untersuchung der Kochflüssigkeit, ist höchst unvollkommen. Diese Sparsamkeit mit der verhältnissmässig billigen Schwefligsäure rächt sich dann oftmals so, dass man zum vollständigen Bleichen des Fabrikates statt 12 bis 14 Proc. sogar 20 Proc. Chlorkalk und darüber braucht, eine Menge, mit dem man Natroncellulose bleichen kann.

Nach A. Frank³⁾ besteht der Haupttheil des in den Kochern ausgeschiedenen Kalksalzes nicht aus Gyps, sondern aus neu-

1) Vgl. Papierzeit. 1885 S. 1506 u. 1629; Dingl. polyt. Journ. 258.

2) Papierzeit. 1885 S. 1179.

3) Papierzeit. 1885 S. 1671.

tralem schwefligsaurem Kalk. Ganz abgesehen davon, dass ein Theil neutraler schwefligsaurer Kalk zu seiner Lösung etwa 800 Th. Wasser gebraucht, während Gyps schon in 380 bis 388 Th. Wasser löslich ist, ergibt auch ein einfacher Versuch, dass die Ausscheidung von schwefligsaurem Kalk leicht und massenhaft stattfindet. Erhitzt man nämlich klare gypsfreie Sulfitlauge in einer Kochflasche neben dem Feuer, oder durch Einblasen von Dampf, so fällt, unter Freiwerden von Schwefligsäure, ein starker Niederschlag von körnigem schwefligsaurem Kalk, fügt man der Lauge Holz hinzu, so sind die Erscheinungen dieselben. Erhitzt man die gleiche Sulfitlauge in einem verschlossenen Gefässe unter dem bei der Sulfitstoffgewinnung gebräuchlichen Drucke, so findet ebenfalls eine starke Abscheidung von schwefligsaurem Kalk statt, und es hält schwer, den gebildeten Niederschlag nach Abkühlung der Lauge wieder ganz in Lösung zu bringen, obwohl in diesem Falle weder durch Oxydation, noch durch Verflüchtigung Schwefligsäure fortgenommen ist. Erhitzt man endlich Sulfitlauge mit Holz im verschlossenen Probekocher, so besteht auch hier der überwiegende Theil des gebildeten Absatzes aus schwefligsaurem Kalk. Die Ansicht, dass beim Kochen des Holzes ein Theil der Schwefligsäure durch Sauerstoffaufnahme aus dem Holz in Schwefelsäure übergeht und dann Gyps bildet, ist, mit einer gewissen Beschränkung, richtig; ebenso richtig ist aber auch, dass beim Pictet'schen Verfahren (J. 1884. 1148) mit reiner Schwefligsäure dieselbe Lauge wiederholt zum Kochen benutzt wird, mithin der grössere Theil der hier allein wirksamen Schwefligsäure durch die Aufschliessung des Holzes zu Cellulose, nicht zu Schwefelsäure oxydirt wird. Beachtenswerth ist aber auch die Bildung von Schwefelsäure bei der Kiesröstung (S. 209).

Nach E. Ritter und C. Kellner in Podgora bei Görz (D. R. P. Nr. 34 074) werden die Kesselwände zunächst mit einer unter 170° schmelzenden Legirung überzogen und dann mit Bleiblech bekleidet, welches mit dergleichen Legirung überdeckt ist. Das Blech wird fest angeschlagen, mit der Legirungsseite gegen die gleichfalls mit Legirung überzogene Gefässwand, worauf die Ränder verlöthet werden. Hierauf wird das Gefäss geschlossen und trockener, am besten überhitzter Dampf von wenigstens 5 Atmosphären eingeleitet und einige Stunden darin gelassen. Der Dampf soll das Blei noch geschmeidiger machen und dasselbe vermöge seiner Spannung fest gegen die Wandungen des Gefässes pressen, so dass die jetzt schmelzende Legirung der Bleifläche mit derjenigen der Eisenfläche zusammenfliesst.

Die Bleiverkleidung der Sulfitkocher besitzt einen Nachtheil wegen der grossen Ausdehnungscoefficienten des Bleies und einer bleibenden Ausdehnung bei wiederholtem Erwärmen und Abkühlen. Zudem haben Blei und Eisen verschiedene Ausdehnungscoefficienten, in Folge dessen sich der Bleimantel leicht loslöst, Blasen erhält, welche schliesslich aufbrechen. Um diesem Uebelstande vorzubeugen, stellt John Makin in Bellfield bei Rochdale (*D. R. P. Nr. 33 381) das

Futter für Sulfitkocher u. dgl. aus Bleiblech mit einer Zwischenlage aus härterem und weniger ausdehnungsfähigem Metalle her. Diese Zwischenlage hält durch ihre feste Verbindung mit dem Bleie die Verkleidung in sicherer Anlage an der Kocherwandung. Die feste Verbindung mit dem Bleie wird erreicht, indem die Zwischenlage, z. B. Eisenblech, durchlocht und von beiden Seiten mit Blei umgossen wird, und bildet somit das Eisenblech ein Gerippe für die Verkleidung. In besonderen Fällen wird eine gelochte Eisenplatte nur auf einer Seite mit Blei vergossen oder belegt, wobei die Löcher durch hydraulischen Druck auf den Bleibelag oder sonstwie, z. B. mittels Löthrohes, fest ausgefüllt werden.

Zum Reinigen des Zellstoffes von unaufgeschlossenen Holzfasern, Asttheilen, Gyps, schwefligsaurem Kalk oder anderen schwer- und unlöslichen Beimengungen hat A. Leonhardt in Oedekoven bei Bonn (*D. R. P. Nr. 33 283) ein Verfahren angegeben, bei welchem der Zellstoff stark mit Wasser versetzt und dann durch lange Kanäle und Siebe geführt wird, um eine Ausscheidung der Verunreinigungen zu erzielen. — Bei Sulfitzellstoff wird derselbe mit ungefähr dem 1500fachen seines Gewichtes mit Wasser versetzt und in wagerechten, ziemlich breiten Kanälen fortgeleitet, deren Boden (nach Art der sogen. Sandfänge) mit der Strömungsrichtung entgegenstehenden Vorsprüngen versehen ist. An den Vorsprüngen befinden sich Kästen, welche von Zeit zu Zeit herausgenommen und von den niedergefallenen gröberen Unreinigkeiten entleert werden können. In einem grösseren Bottiche findet dann ein noch vollkommeneres Absetzen statt. Aus diesem Bottiche wird die Flüssigkeit durch eine Schöpfvorrichtung auf ein höher liegendes Schwimmsieb gehoben, wo weitere Verunreinigungen abgesondert werden. Die freie Durchflussfläche des Siebes wird dabei auf stündlich 100 Kilogr. Zellstoff zu 0,2 Quadratm. gerechnet. Von dem Schwimmsiebe gelangt die Flüssigkeit in einen besonderen Stoffabsonderer, welcher aus einem schräg liegenden Trommelsiebe besteht, dessen Umfangsgeschwindigkeit so bemessen wird, dass das Wasser durch die Centrifugalkraft ausgeschleudert wird, die Fasern jedoch an der inneren Siebfläche hängen bleiben sollen. Im höchsten Punkte sollen dann bei der Drehung die Fasern abfallen und durch die schräge Lage der Trommel nach und nach aus derselben befördert werden. Das ausgeschleuderte Wasser fliesst zu weiterer Zellstoffverdünnung in den Anfangskanal zurück. (Erfolg zweifelhaft.)

Die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Holzzellstoff auf chemischem Wege bespricht eingehend E. Hoyer¹⁾.

Um die bei der Darstellung von Zellstoff abfallenden Laugen wieder auf Schwefelnatrium zu verarbeiten, werden dieselben nach Angabe des Oesterreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Aussig a. E. (D. R. P. Nr. 31 747) zum Syrup eingedampft und dieser wird mit Kalk-

1) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. Vierteljahrsschr. 1885 S. *53.

abfällen und Kohlenklein zu Rohsoda verschmolzen. Ein Zusatz von etwa 100 Th. Kalkstein und ungefähr 25 Th. Kohlenklein auf je 100 Th. in der Lauge enthaltener fester Bestandtheile, deren Menge durch Eindampfen und Calciniren bestimmt wird, liefert gute Erfolge. Die so erhaltene Schmelze wird in Stücke zerschlagen, in einen eisernen Kessel eingetragen und darin mit Wasser oder dünner Waschlauge, von der Cellulose- oder Schwefelnatriumfabrikation herrührend, unter einem Drucke von etwa 3 Atmosphären gekocht. Bei richtiger Beschaffenheit der rohen Soda ist das Produkt dieser Behandlung eine Schwefelnatrium-ätzlauge, welche nach dem Klären sofort zum Kochen von neuen Mengen zerkleinerten Holzes geeignet ist. Um auch hierbei mit möglichster Oekonomie zu arbeiten, drückt man nach beendigter Kochung, welche etwa 3 Stunden Zeit erfordert, den gesamten Inhalt des Schwefelnatriumkessels in einen Klärbehälter, zieht die abgeklärte Lauge in ein anderes Gefäss ab und behandelt den Schlamm, nachdem dieser vorher durch ein Sieb getrieben ist, um Schlacken zurückzuhalten, in einer Filterpresse; dadurch erhält man fast alle darin enthaltene Lauge als starke Lauge. Die in der Presse verbleibenden Kuchen können nun entweder unmittelbar entleert werden und als Zusatz im Schmelzofen für rohe Soda dienen, da sie wesentlich aus Kalk und Koks bestehen, oder man süsst die Kuchen möglichst vollkommen aus und wirft sie dann weg.

Während die auf Grund früherer Vorschläge von Ed. Rasch in Hudikswall und E. Kirchner in Frankfurt a. M. zur Herstellung von braunem, hellgetöntem und weissem Holzstoff arbeitenden Holzstoff- und Pappenfabriken ergeben haben sollen, dass sich nach dem betreffenden Verfahren unter vorgesehenen Kraft-, Arbeitslohn- und Spesenersparnissen harte Deckel, Buchbinderpappen und Glanzcartons sowie Papiere erzeugen lassen, erwies es sich als schwieriger und unsicherer, den Pappen, Cartons und Papieren die häufig ganz besonders verlangte Langfaserigkeit und Zähigkeit zu verleihen. Es hat sich demnach, wie Rasch und Kirchner (*D. R. P. Nr. 31 164) neuerdings angeben, als zweckmässig herausgestellt, folgendes vervollkommnete Verfahren anzuwenden: das Holz wird auf einer Hackmaschine vor oder nach dem Dämpfen oder Kochen in Wasser gespalten, dann auf Quetschwalzen oder Stampfwerken in nassem Zustande vorgequetscht oder erweicht, darauf auf Kollergängen vorzerfasert und schliesslich auf Centrifugalholländern, Feinmühlen oder Holländern fertig zerfasert (vgl. J. 1882. 1007).

Nach E. A. D. Guichard in Paris (D. R. P. Nr. 31 171) wird beschriebenes oder bedrucktes Papier zur Wiedergewinnung von entfärbtem und reinem Papierstoff mit einer Mischung von Terpentinöl, Javelle'schem Bleichwasser und Seifenwasser in einer innen mit Erhöhungen besetzten Trommel behandelt, innerhalb welcher bei deren Drehung Kollersteine o. dgl. eine reibende und quetschende Wirkung ausüben.

Der Papierstoffholländer von J. Hoyt in Manchester (*D. R. P. Nr. 31 424) besteht aus einem Kasten, einer wagerechten Walze oder Messertrommel und einer horizontalen Wand, welche den Kasten in eine obere und eine untere Abtheilung theilt, so dass die Masse aus der unteren Abtheilung zwischen die Messer gelangt und über den höchsten Punkt der Walze oder Trommel in die obere Abtheilung befördert wird.

Nach J. P. Korschilgen in Dorsten (*D. R. P. Nr. 31 575) ist das Grundwerk in dem Boden des Holländers vertieft.

H. Vessier und A. Wilboux in Paris (D. R. P. Nr. 34 704) behaupten, dass beim Bleichen von Faserstoffen mit Chlorkalk dieselben stark angegriffen würden, dass dabei eigenthümliche Temperatur- und Elektricitätsentwickelungen auftreten. Dies soll dadurch vermieden werden, dass dem Bleichbade Kochsalz zugesetzt wird. 15 bis 50 Th. Chlorkalk, mit 85 bis 50 Th. Chlornatrium gemischt, sollen besser wirken als 100 Th. Chlorkalk. — Bestätigung bleibt abzuwarten.

Nach M. Scheidt in Freiburg (*D. R. P. Nr. 30 978) wird auf mechanischem Wege hergestellter Holzstoff nach dem Zerkleinern getrocknet, dann in einem geschlossenen Apparate mit Schwefelkohlenstoff, welcher 2 bis 3 Proc. Schwefligsäure enthält, erst bei 55°, hierauf kalt ausgezogen, um denselben zu bleichen.

Das Schnellbleichverfahren für Papierzeug, Gewebe u. dgl. von J. B. Fessy in St. Etienne (*D. R. P. Nr. 29 892) besteht darin, dass zwei das Bleichmittel bildende Flüssigkeiten durch ein Dampfstrahlgebläse innig vermischt auf das Bleichgut aufgespritzt werden.

Hermite¹⁾ will Papierstoff durch elektrolytisch zerlegtes Chlorblei bleichen (vgl. S. 967).

Nach R. Reichling in Bernburg (D. R. P. Nr. 30 636) werden zu bleichende Papierhalbzeuge in dicht verschlossene, mit einem

Fig. 304.

doppelten Boden aus Filtersteinen versehene Kammern (Fig. 304) gebracht. Die mit Siebröhren *e* verbundenen Rohre *a* und die am tiefsten Punkte des unteren Bodens mündenden Rohre *r* sind durch Hähne so mit einander verbunden, dass sie mit der äusseren Luft, der Pumpe sowie dem Behälter *D* für Chlorwasser

und einen danebenliegenden für verdünnte Schwefelsäure in Verbindung gebracht werden können. Ein Wasserbehälter steht durch das Rohr *l* mit den Rohren *a* und durch das Rohr *c* mit den Kammern in Verbindung, während die von der Decke der Kammern aus-

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 256 S. *559.

gehenden Rohre *k* zu einem Gasometer für Kohlensäure führen. Die Kammern werden durch das Rohr *s* aus den darüber liegenden Holländern mit dem gemahlenen, gut ausgewaschenen Halbstoff gefüllt. Das überflüssige Wasser lässt man durch Rohre *v* zunächst abfließen, verbindet dann dieselben durch entsprechende Hahnstellung mit der Pumpe, welche den Rest des Wassers absaugt und eine Luftverdünnung bewirkt. Dann wird die Verbindung mit der Pumpe unterbrochen und die Kammern werden mit dem Behälter *D*, welcher die verdünnte Chlorwasserlösung enthält, verbunden, so dass in Folge der Luftverdünnung das Bleichwasser von selbst durch die Rohre *a* und *v* angesaugt wird und, durch die Siebrohre *e* bezieh. der Bodenöffnung hindurchtretend, den Halbstoff allseitig und gleichmässig durchtränkt. Darauf werden die Hähne in den Rohren *k* geöffnet, so dass die unter einem bestimmten Drucke stehende Kohlensäure in den oberen Theil der Kammern überströmt, das Chlorwasser vor sich her herab nach dem Behälter *D* zurückdrückt und den Halbstoff nach und nach von oben nach unten durchdringt. Wenn die Kohlensäureschicht bis an die Siebrohre *e* heranreicht, wird der Verbindungshahn der Rohre *a* und *v* geschlossen, damit die Kohlensäure nicht austreten kann, sondern gezwungen wird, durch den Stoff bis auf den Boden vorzudringen. Sobald nun die Kohlensäure durch das Rohr *v* antritt (ein Anzeichen, dass der Stoff ganz von derselben durchdrungen ist), wird die Verbindung mit dem Behälter *D* abgestellt und der Stoff etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang der Einwirkung der Kohlensäure überlassen. Hierauf wird bei entlastetem Gasometer durch die Pumpe aus dem Behälter *D* wieder Chlorwasser in die Kammern gedrückt, welches die nicht verbrauchte Kohlensäure in den Gasometer zurücktreibt. Dann wird umgekehrt wiederum das überschüssige Chlorwasser in der oben erläuterten Weise durch Kohlensäuredruck verdrängt und dieser Process etwa 12 Stunden hindurch wiederholt. — Da in Folge der Anordnung der Siebrohre *e* das Chlorwasser beim jedesmaligen Eindringen in die Kammern sich gleichmässig durch den ganzen Stoff vertheilt, so vollzieht sich der Bleichprocess in sehr regelmässiger Weise und wird in den meisten Fällen in genanntem Zeitraume eine gute Bleiche erzielt; nöthigenfalls kann der Process beliebig länger ausgedehnt werden. Zuletzt wird der Stoff mit Hilfe der Pumpe *C* aus dem Behälter mit verdünnter Schwefelsäure durchdrängt und schliesslich durch die Rohre *a* und *c* abwechselnd von oben und unten mit reinem Wasser ausgewaschen. Das Wasser wird dann mittels der Pumpe *C* wieder in solchem Grade abgesaugt, als es für die weitere Verwendung des betreffenden Halbstoffes erwünscht erscheint. Beim Entleeren der Kammern können die Siebrohre *e* behufs bequemerem Arbeitens und Reinigens herausgenommen werden.

Holzstofftrockenapparate von Hemmer u. A. werden beschrieben ¹⁾.

1) Dingl. polyt. Journ. 259 S. *261.

Den Wassergehalt verschiedener Papierstoffe bestimmte B. Lepsius¹⁾. Da der Wassergehalt der Papierstoffe je nach der Temperatur und Feuchtigkeit der Luft ein wechselnder ist, so wurde für die Untersuchungen eine mittlere Temperatur der Luft von 20° und ein Feuchtigkeitsgehalt derselben von 55 Proc. zur Grundlage genommen. Zu der Untersuchung wurde von verschiedenen Fabriken Papierstoff bezogen und zwar mit dem Feuchtigkeitsgehalte, mit welchem der Stoff von der Entwässerungsmaschine kommt. Die daraus entnommenen Durchschnittsproben von je 100 Grm. wurden in einen Raum gebracht, in welchem unverändert die Temperatur von 55° erhalten wurde, und durch öfteres Abwägen bestimmt, wann das Gewicht derselben gleichbleibend geworden war. Die hierdurch erhaltenen Zahlen entsprechen dem Lufttrockengewichte. Zur darauf folgenden Bestimmung des Trockengewichtes der Stoffproben bei 100° wurde ein Kirchner'scher Apparat (vgl. J. 1884. 1153) benutzt und die Proben ebenfalls bis zum gleichbleibenden Gewichte darin gelassen. Die ursprünglichen feuchten Proben von 100 Grm. hatten dabei folgende Gewichte angenommen:

Nr.	Stoffprobe	l = luft-	a = ab-	x =	x abge-
		trocken bei 20° u. 55 Proc. Grm.	solut- trocken bei 100° Grm.	Wasser- zuschlag auf 100 a. Proc.	
1	Aspenschleifstoff, weiss . . .	41,725	37,350	11,70	12
2	Fichtenschleifstoff, weiss . . .	35,075	31,325	11,94	12
3	Fichtenschleifstoff, braun . . .	26,700	23,900	11,71	12
4	Stroh-Natron-Cellulose, gebl. .	35,125	32,150	9,25	10
5	Holz-Natron-Cellulose, ungebl.	48,300	44,150	9,40	10
6	Holz-Natron-Cellulose, gebl. .	48,975	44,600	9,80	10
7	Holz-Sulfit-Cellulose, ungebl. .	39,900	36,250	10,07	10

Die Grösse x ist aus der Formel $x = 100 \left(\frac{a}{l} - 1 \right)$ berechnet, d. h. es müssen x Proc. Wasser zu 100 Gewichtstheilen der Absoluttrockensubstanz zugeschlagen werden, um das Normallufttrockengewicht zu erhalten, nach welchem der Verkaufspreis bestimmt werden soll. Aus den gewonnenen Zahlen ergibt sich, dass die bisher in der Praxis benutzte Zahl von 12 Proc. als Zuschlag zum Absoluttrockengewicht der Wirklichkeit entspricht, jedoch nur bei denjenigen Papierstoffen, welche auf mechanische Weise aus dem Holz hergestellt werden, den sogen. Holzschleifstoffen. Es erscheint indessen nicht gerechtfertigt, diese Zahl auch auf diejenigen Papierrohstoffe anzuwenden, welche durch chemische Einwirkung, sei es nach dem Natron- oder dem Sulfitverfahren entstanden sind. Für die letzteren, die sogen. Cellulose, würde vielmehr

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2941.

ein Feuchtigkeitszuschlag von 10 Proc. zu 100 Theilen Trockensubstanz der Wirklichkeit entsprechen.

Zum Leimen von Papier wird nach A. Leonhardt in Oedekoven (D. R. P. Nr. 34420) thierischer Leim bzw. Harzseife durch einen Gerbstoff auf der Papierfaser niedergeschlagen. Dem im Holländer befindlichen Papierbrei setzt man auf je 100 Kilogr. Stoff etwa 12 Liter gerbstoffhaltiger Flüssigkeit zu, welche 6,5 Proc. Tannin enthält, rührt um und giesst hierzu unter beständigem Umrühren auf je 100 Kilogr. Stoff etwa 24 Liter neutrale klare Harzseifelösung von etwa 20 Proc.

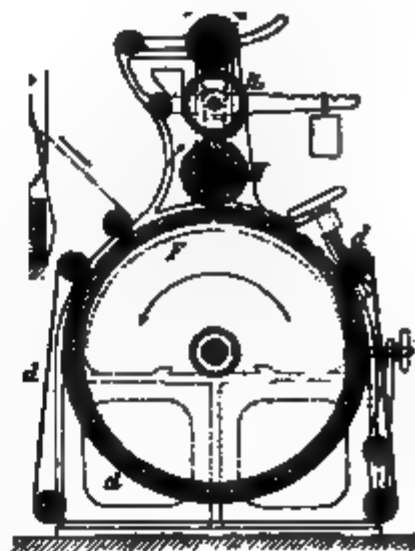
Das Verfahren der Direktion der Patentpapierfabrik in Penig (D. R. P. Nr. 32403 und 32453) zur Herstellung von Sicherheitspapier, auf welchem jede nachträgliche, auf chemischem Wege bewirkte Veränderung der darauf angebrachten Schriftzeichen o. dgl. sofort bemerkbar gemacht wird, besteht in der Behandlung des Papierstoffes oder des fertigen Papiers mit Eisenoxydsalzen und in Wasser unlöslichen, in Säuren löslichen Ferrocyaniden (wie Ferrocyanblei o. dgl.), oder auch mit Eisenoxydsaccharat und wasserlöslichen Ferrocyaniden, und Nachfärbung durch Indigo oder Säurefuchsin. Das so hergestellte Papier wird bei etwaiger Einwirkung von Säuren auf demselben stark gebläut, indem sich Berlinerblau bildet; bei Behandlung mit Chlor und Chlorkalklösungen wird die Farbe durch Zerstörung der organischen Farbstoffe theilweise entfernt und tritt bei Behandlung mit Alkalien oder Alkalicyaniden eine Bleichung bezieh. Entfernung der blauen Grundfarbe ein.

Nach dem zweiten Vorschlage wird der Papierstoff mit in Wasser unlöslichen, in Säuren löslichen chromsauren Salzen bei einer vorhergegangenen Färbung mit Indigoblau behandelt. Auf solchem Papier bewirken verdünnte Mineralsäuren eine Abscheidung von Chromsäure, welche das Indigoblau zerstört; Chlor und Chlorkalklösung zerstört ebenfalls das Indigoblau und lässt Gelb hervortreten.

Zur Herstellung von dickem Pergament zu Lagerschalen, Treibriemen u. dgl. zieht H. W. Morrow in Wilmington (Amerik. P. Nr. 322629) Rollenpapier durch ein Bad von Salpetersäure oder eines salpetersauren Salzes, bis dessen Oberfläche kleisterartig geworden ist. Das noch feuchte Papier wird dann sofort auf einen erwärmten Cylinder gewickelt, wo die einzelnen Lagen an einander haften; um dies zu befördern, wird auch auf den Papierwickel während seiner Bildung ein geheizter Presscylinder gelegt. Ist auf diese Weise ein entsprechend dicker Hohlcylinder von Papier erreicht, so wird derselbe aufgeschnitten und in reinem oder alkalischem Wasser, je nach dem Grade der zu erlangenden Biegsamkeit, ausgewaschen. Die nach langsamer Trocknung und Pressung erhaltenen Platten sind zu ihrer Verarbeitung fertig und sollen aus denselben Gegenstände, welche jetzt aus Gummi o. dgl. gefertigt sind, hergestellt werden können. Durch besondere Ueberzüge mit Glycerin, Gummi o. dgl. sollen die Platten hart und hornartig oder biegsam und lederartig gemacht werden.

Bei dem bisher meist üblichen Verfahren zum Pergamentiren von Papier werden die einzelnen Behandlungen der Papierrollen getrennt in besonderen Maschinen vorgenommen. Zur Vermeidung der dabei bedingten Uebertragung der Papierrollen von einer Maschine zur anderen und zur Verminderung des Papierabfalles sowie des Schwefelsäureverlustes hat Rob. Fritsch in Prag (*D. R. P. Nr. 29 395) eine Maschine angegeben, in welcher das durchlaufende Papier nach einander alle Behandlungen erfährt, um als fertiges Pergamentpapier dieselbe verlassen zu können, wie dies bereits bei einer von Warren de la Rue¹⁾ vorgeschlagenen ähnlichen Maschine auch der Fall ist. Fritsch's Maschine ist in ihrer ganzen Ausdehnung in Fig. 305 skizzirt; hier gelangt das Papier von der zur Regelung seiner Spannung von einer Band-

Fig. 305.



bremse *a* umfassten Rolle *A* zuerst über die Walze *B* in den mit Schwefelsäure gefüllten Kasten *K*, in welcher es durch eine Glaswalze *C* gehalten wird, und zwischen den beiden Glasstäben *D* zu der ersten Presse *E*₁, wo die überschüssige Säure ausgedrückt wird. Die Walzen dieser Presse sind schräg gelagert, damit die ausgedrückte Säure schnell in den Kasten *K* zurückfliesst, ohne lange an dem Papiere entlang zu laufen. Von der Presse *E*₁ geht das Papier in einen in der grossen Kufe *K*, besonders angebrachten, mit Wasser gefüllten Kasten *k*, um die an dem Papier noch haftende Säure möglichst abzuwaschen. Das Wasser bleibt in dem Kasten *k*, bis es etwa 20^o Säuregehalt zeigt, und wird dann zur Wiedergewinnung der Säure abgelassen und durch frisches Wasser ersetzt; dabei ist jedesmal die Maschine abzustellen. Weiterhin wird das Papier über eine Reihe Holzwalzen *b* geleitet und dabei von unten und oben aus den Spritzrohren *s* mit frischem Wasser abgespült, um nach dem Breit-

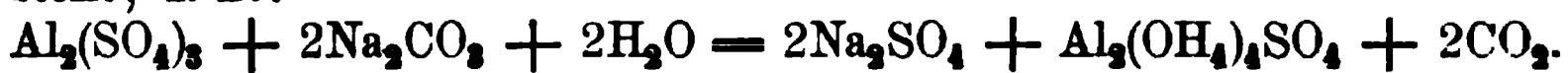
1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 158 S. 392; 257 S. *186.

halter e_1 zur zweiten Presse E_2 zu gelangen, wo ein Abdrücken der verdünnten Säure bezieh. des etwa gebildeten gallertartigen Ueberzuges stattfindet. Das Papier geht dann durch den mit einem alkalischen Bade gefüllten Kasten k_1 , um die noch anhaftende Säure zu neutralisiren, und zum zweiten und dritten Waschen zur Kufe K_2 und den Spritzrohren t bezieh. zur Kufe K_3 mit den Spitzrohren u . Nach dem Durchgange durch die dritte Presse E_3 wird das Papier auf den mit Dampf geheizten Trockencylinder T übergeführt, um welchen es von einem endlosen Filze d gehalten wird. Ueber dem Trockencylinder T sind die Glättwalzen H, H_1 angebracht, von welchen die obere Walze H_1 geheizt wird, um das Schwitzen derselben und in Folge dessen entstehende Roststreifen zu verhüten. Das fertige Pergamentpapier wird dann aufgerollt und kann auch noch auf einen besonderen Rollkalandar oder gleich zur Schneidmaschine gelangen. — Zu den Presswalzen E_1, E_2 und E_3 sind sogen. Antideflectionswalzen benutzt, welche mit einem geeigneten Gummiüberzug versehen sind. Die Ingangsetzung der Pressen sowie der zur sicheren Bewegung der Papierbahn etwa eingeschalteten Triebwalzen R und R_1 soll, um die Geschwindigkeit leicht regeln zu können, in bekannter Weise durch ausdehnbare Riemenscheiben o. dgl. erfolgen. — Als ein Nachtheil der Einrichtung dieser Maschine dürfte das Anhalten derselben bei der Entleerung und Wiederfüllung des Wasserkastens k zu nennen sein, da beim Stillstande des Papiers namentlich in dem Säurekasten K leicht ungleichartige Stellen in dem Papiere entstehen. Durch eine besondere Einrichtung zur Vermeidung des langen Stehenbleibens des Papiers in der Säure wäre hier eine Verbesserung möglich. — Beim gewöhnlichen Verfahren geht beim ersten Waschen des gesäuerten Papiers ein grosser Theil der zur Benutzung gelangenden Schwefelsäure verloren, weil dieselbe durch das Ausspritzwasser in so verdünnter Lösung abgeführt wird, dass sie für technische Zwecke schwer zu verwenden ist. Bei Fritsch's Maschine ist dieser Verlust durch das Einfügen des besonderen Wasserkastens k in der ersten Waschkufe K_1 etwas herabgemindert und würde man durch Anordnung einer besonderen Presse in dem Kasten k_1 diese Einrichtung noch vervollkommen.

Eine weitere Herabminderung des Schwefelsäureverlustes wird nach Angabe von Carl Arnold in Stotzheim bei Euskirchen (*D. R. P. Nr. 31 749) ermöglicht, wenn man nur die zwei letzten Paare der in der ersten Waschkufe K_1 angebrachten Spritzrohre s mit reinem Wasser speist, während die ersten drei Paar Spritzrohre immer dasselbe schon verwendete und allmählich mit Säure sich sättigende Wasser erhalten. In der ersten Waschkufe K_1 wird der besondere Kasten k so weit verlängert, dass derselbe gleich den Auffangkasten für die ersten drei Paar Spritzrohre bildet. Diese Spritzrohre erhalten zuerst frisches Wasser, bis der Auffangkasten voll ist; dann wird die Zuleitung von frischem Wasser zu diesen Rohren abgestellt und eine Pumpe in Bewegung gesetzt, um das aufgefangene Wasser in einen über der Maschine

liegenden Behälter zu heben, aus welchem es in die ersten drei Paar Spritzrohre fließt. Die Pumpe bleibt stetig im Betriebe, bis das Wasser eine Sättigung von 18 bis 20 Proc. Säure angenommen hat, worauf die Pumpe abgestellt, das angesäuerte Wasser zu weiterer Concentrirung abgelassen und wieder frisches Wasser zugeführt wird. Der Vorgang wiederholt sich also stetig und ist ganz ähnlich wie bei dem Kasten k der ersten Waschkufe K_1 bei Fritsch's Maschine. Während bei dem früheren Verfahren des ersten Waschens des gesäuerten Papiere — ohne Kasten k und ohne Trennung der Spritzrohre — stündlich etwa 12 000 Liter frisches Wasser zur Verwendung kamen und mit einem Säuregehalte von ungefähr 1 bis 1,5 Proc. unbenutzbar abflossen, sollen bei der neuen Einrichtung etwa 1200 Liter mit einem Säuregehalte bis 20 Proc. benutzbar wiedergewonnen werden.

N. A. Alexanderson in Stockholm (Amerik. P. Nr. 326 088) empfiehlt zum Wasserdichtmachen von Papier basisches Aluminiumsulfat, welches er durch Versetzen von Alaunlösung mit Soda herstellt; z. B.:



Damit sich die Lösung nicht zu rasch zersetzt, wird etwas Weinsäure zugefügt. Mit dieser Flüssigkeit wird Papier getränkt, dann ausgewaschen und zwischen heißen Walzen getrocknet.

D. Blackburn in Montreal (Amerik. P. Nr. 327 714) kocht ein Gemisch von Wasser, Leim, Schmierseife, Mehl und Salz, trägt dasselbe mittels Pinsel auf das Papier auf, welches vorher mit Alaunlösung getränkt ist.

S. Mitchele in Philadelphia (Amerik. P. Nr. 327 813) fällt eine concentrirte Seifenlösung mit Alaun, wäscht die Thonerdeseife mit Wasser, versetzt mit Alkalilauge zur Löslichmachung derselben, trinkt das Papier damit und zieht nochmals durch Alaunlösung.

Zur Herstellung des zum Einschlagen von fetten und feuchten Körpern benutzten sogen. Wachspapieres führt Josiah Jowitt in Stanley (Amerik. P. Nr. 318 911) das von einer Rolle kommende Papier durch einen Trog mit geschmolzenem Paraffin u. dgl. und nach Abstreifung des überschüssigen aufgenommenen Fettes zwischen einem beständig gekühlten Hohlwalzenpaare durch, wo das Fett erhärtet und geglättet wird. In dem Troge wird das Fett durch eine Dampfschlange flüssig erhalten und die Kühlung der Hohlwalzen erfolgt durch gepresste Luft, welche zur Wärmeentziehung durch eine von Leitungen einer Kälteerzeugungsmaschine durchzogene Kammer getrieben wird. Nach dem Austritte aus dem Fettbade und vor dem Eintritte in die Kühlwalzen wird das Papier auch über eine mit Dampf geheizte Walze geleitet, wodurch ein besseres Eindringen des Fettes in das Papier befördert werden soll.

Abweichend hiervon ist ein von E. G. Sparks in Brooklyn (Amerik. P. Nr. 326 688) angegebener Apparat zum Auftragen des Wachses u. dgl. auf das Papier, bei welchem dem letzteren nament-

lich ein glänzendes Aussehen gegeben werden soll. Zu beiden Seiten des senkrecht laufenden Papieres sind Behälter für das Wachs angeordnet, in denen das letztere wieder durch Dampfrohren flüssig erhalten wird. Gegen das Papier zu erhalten die Behälter über und neben einander vertheilt kurze Auslaufröhrchen, in welche Pinsel gesteckt werden. Die Pinsel saugen das Wachs an und übertragen es an das Papier, welches hierauf von schnell umlaufenden Bürstenwalzen behandelt wird, um die bereits geronnene Wachsschicht zu glätten. Zur Regelung der Dicke der Wachsschicht pressen in den Auslaufröhrchen auf die Pinsel genau einstellbare Keile.

An Maschinen zum Wachsen oder Oelen von Papier hat die Patent Waxed and Oiled Paper Company in London (*D. R. P. Nr. 33 506) ein heizbares Abstreichmesser angebracht. Bei der benutzten Maschine geht das aus dem Fettbade kommende Papier durch ein geheiztes Presswalzenpaar und dann über das Abstreichmesser zur Kühlung. Das Abstreichmesser lenkt das Papier etwas aus seiner Bahn ab, so dass das letztere in einem stumpfen Winkel über dasselbe zu liegen kommt, und besteht das Abstreichmesser aus einer Stahlschiene, welche in den Schlitz eines vom Dampfe durchströmten Rohres eingesetzt ist.

Versuche von W. Herzberg¹⁾ bestätigen, dass thierisch geleimte Papiere eine grössere Festigkeit zeigen als solche, welche bei derselben Stoffzusammensetzung mit Pflanzenleim hergestellt sind. Es beziehen sich diese Untersuchungen auf ein Urkundenpapier, das im Stoffe mit Harz geleimt war und von welchem zugleich Bogen vorlagen, welche nachträglich einmal, und solche, welche zweimal thierisch geleimt waren. Das zur Verwendung gekommene Papier ergab bei der mikroskopischen Untersuchung eine Zusammensetzung aus Leinen-, Baumwoll- und Hanffasern, einen Aschengehalt von 1,5 Proc. und zeigte sehr grossen Widerstand gegen Zerknittern. Die Festigkeitsversuche sind mit Streifen von 180 Millim. Länge und 15 Millim. Breite durchgeführt. — Die Reisslänge des im Stoffe mit Harz geleimten Urkundenpapiers wurde in der Richtung des Maschinenlaufes zu 5,94 Kilom.; senkrecht dazu zu 3,87 Kilom. bestimmt (Mittel aus beiden 4,90 Kilom.), die zugehörige Dehnung betrug 3,7 bezieh. 6,6 Proc. (Mittelwerth 5,1), während die Arbeitswerthziffer sich zu 0,148 bezieh. zu 0,171 Meterkilogramm (Mittel 0,129) ergab. Das im Stoffe mit Harz und im Bogen einmal thierisch geleimte Papier wies für die Reisslänge 6,45 bezieh. 4,10 Kilom. (Mittel 5,27), für die Dehnung 4,4 bezieh. 7,5 Proc. (Mittel 5,9) und für die Zerreißungsarbeit 0,189 bezieh. 0,206 Meterkilogramm. (Mittel 0,197) auf. Für das im Bogen zweimal thierisch geleimte Papier ergaben sich die Zahlen 6,70 Kilom. bezieh. 4,27 Kilom. (5,48); 5,0 bezieh. 8,6 (6,8) Proc. und 0,223 bezieh. 0,244 Meterkilogramm. (0,233) als Festigkeitswerthe. Man sieht, es sind also sowohl Reisslänge,

1) Mittheil. d. kgl. techn. Versuchsanst. zu Berlin 1885 S. 137.

als Dehnung und Arbeitsmodul beim wiederholten thierischen Leimen recht erheblich gewachsen. — Es wird allerdings nothwendig sein, die Ergebnisse dieser Versuche noch an anderen Papieren zu bestätigen und namentlich festzustellen, um wie viel man die Festigkeit und Dehnung durch oft wiederholtes Leimen im Bogen zu erhöhen im Stande sein wird.

A. Leonhardi¹⁾ empfiehlt zur Prüfung der Leimfestigkeit des Papieres auf je eine Seite des Papieres mittels einer Ausziehfeder Eisenchlorid und Tanninlösung zu bringen, so dass sich beim Durchschlagen des Papieres Tinte bildet.

T. Post²⁾ in Hamburg schlägt dagegen vor, einen 3 Centigrm. schweren Tropfen der Eisenchloridlösung mittels kleiner Pipette aus einer Höhe von 10 Centim. auf das Papier fallen zu lassen. Die Zeit der Einwirkung hat im Verhältniss zu stehen mit der Dicke des Papiers (Gramm und Quadratmeter). Er hat gefunden, dass, wenn man den Tropfen so viele Sekunden wirken lässt, als das Papier Gramm auf den Quadratmeter schwer ist, dies die richtige Prüfung auf den geringsten bei Schreibpapieren zulässigen Grad der Leimfestigkeit ist. Nach Verlauf dieser Zeit wird der Tropfen mit einer Pipette aufgesogen und dann mit Löschpapier betupft, worauf man die Stelle vollständig trocknen lässt, ehe man die andere Seite des Papiers mit der ätherischen Tanninlösung behandelt. Ein Strich mit einem in die Lösung getauchten Tuschpinsel genügt hier.

Zur Prüfung dieses Verfahrens macht M. Schubert³⁾ mit einer sog. Kugelfeder, welche in das Papier nicht einschneiden kann, auf verschieden starke Bogen jedesmal eine grössere Anzahl verschieden dicker Striche mit Alizarintinte und mit der scharfen, sog. „Kaisertinte“, bemerkt die Zimmertemperatur und hinter jedem Strich die Sekundenzahl, welche bis zum völligen Eintrocknen verstrich; hierauf wurden ebensoviele Tropfen von Eisenchloridlösung auf das Papier gebracht, und zwar auf dieselben Bogen, die Flüssigkeit ebensoviele Sekunden darauf stehen gelassen, wie bei den einzelnen Tintenstrichen, und dann mit Löschpapier aufgetrocknet. Bei der Behandlung mit Tannin auf der Rückseite ergab sich nun, dass die Tropfen sämmtlich ein grösseres Durchschlagen erkennen liessen, als die bei ganz gleicher Zeitdauer getrockneten Tintenstriche, auch als die mit der scharfen Kaisertinte. Es ist dies auch natürlich, da bei den Tropfen die Flüssigkeitsmenge im Verhältniss zu der bedeckten Papierfläche zu gross ist, gewissermaassen unter Druck darauf steht und so das Papier zerweicht. Da auch das Publikum daran gewöhnt ist, das Papier stets mit Hilfe von Tintenstrichen zu probiren, so wird sich schon aus diesem Grunde die Anwendung von Reissfedern empfehlen, besonders da die auf das Papier gebrachte Flüssigkeitsmenge wenigstens nahezu in einem gewissen Verhältniss zur Dicke des Striches steht. — Er nahm

1) Papierzeit. 1885 S. 625.

2) Papierzeit. 1885 S. 898.

3) Papierzeit. 1885 S. 1102.

also wieder Papiere von verschiedenem Grammgewicht auf 1 Quadratm. und zwar gut und weniger gut geleimte, um auch die unteren Grenzen bei gewissen Strichstärken, wo das Durchschlagen beginnt, beobachten zu können, und machte nun mit verschiedenen Reissfedern schwache und starke Striche mit Eisenchloridlösung, füllte die Federn wenig und viel, hielt sie senkrecht und schräg und unternahm die Versuche bei niederen und höheren Zimmertemperaturen. Bei jedem Strich bemerkte er an der einen Seite die Strichstärke in Bruchtheilen von Millimetern, so gut sich dies messen lässt, und auf der anderen Seite die Zeit bis zur vollständigen Eintrocknung des Striches in Sekunden. Auf dieselben Bogen machte er dann mit Kugelfeder ebenso viele und möglichst annähernd gleich starke Striche von Alizarintinte und von Kaisertinte, und merkte ebenso Strichstärke und Eintrocknungszeit, auch ob und wie stark die einzelnen Striche durch's Papier gedrungen waren. Die Strichstärke für die Prüfung der Leimfestigkeit der Papiere zu Grunde zu legen, wie sich dies Schluttig (bei Leonhardi) gedacht hat, empfiehlt sich nicht, denn 1. Ist die Strichstärke nicht genau zu messen. 2. Kommt es darauf an, wie stark die Feder gefüllt ist und wie sie gehalten wird; man kann überhaupt nie zwei ganz gleiche Striche hintereinander ziehen. 3. Verändert jede Reissfeder aus Elfenbein während des Gebrauches von selbst den Abstand ihrer Schenkel, so dass man mit ein und derselben Feder schwache und wieder ganz breite Striche zu ziehen vermag. — Er kam daher zu der Ueberzeugung, dass es nothwendig sei, die Zeitdauer der Trocknung zu berücksichtigen, und hierauf, im Verhältniss zur Papierstärke, die weiteren Untersuchungen zu gründen. Es ergab sich zunächst, dass bei gleicher Strichstärke und Temperatur die Eintrocknungsfähigkeit der drei benutzten Flüssigkeiten sehr verschieden ist, und zwar trocknet die Kaisertinte am schnellsten ein, dann kommt die Eisenchloridlösung und zuletzt die Alizarintinte. Vergleicht man diese drei Flüssigkeiten auf das Durchdringen oder Durchschlagen, wobei eine gleichgrosse Zeitdauer der Einwirkung auf das Papier vorausgesetzt ist, so findet man, dass bei Einwirkung von z. B. 495 Sekunden: Kaisertinte sehr schwach, Eisenchlorid schwach, und Alizarintinte noch nicht durch's Papier gedrungen war. Bei einer Zeitdauer von 1020 Sekunden war Kaisertinte mittelmässig, Eisenchlorid stark und Alizarintinte noch nicht durchgedrungen; es kommen also der Schärfe nach: Eisenchlorid zuerst, dann Kaisertinte in zweiter Reihe und Alizarintinte zuletzt. — Wollte man nun die Wirkung des Eisenchlorids möglichst mit der Wirkung der Tinten in Einklang bringen, so müsste man die jetzt angewandte Lösung, welche nach Schluttig's Angabe 1,531 Proc. Eisenchlorid enthält, entweder noch entsprechend verdünnen, oder die Zeitdauer für die Einwirkung auf das Papier kürzer annehmen. Letzteres wird das Richtigere sein, da doch jede Tinte eine andere Schärfe besitzt, die sich mit der Zeit auch noch verändert, und für die Zukunft hoffentlich nur die Eisenchloridlösung die alleinige Probeflüssigkeit sein wird, da diese den Vorzug hat, sich stets in gleicher Zusammensetzung zu erhalten. Legt man also nun

die Zeitdauer der Einwirkung der Eisenchloridlösung auf's Papier dem neuen Prüfungsverfahren zu Grunde, so muss, was bis jetzt leider nur in den seltensten Fällen geschehen ist, auch die Stärke des zu untersuchenden Papiers mit berücksichtigt werden, da man einem dünnen Papiere nicht dasselbe zumuthen kann, wie einem stärkeren. — Es ist jedoch nicht richtig, das Grammgewicht auf 1 Quadratm. des Papiers, wie Post vorschlägt, oder auch ein Mehrfaches davon, als Zeitdauer in Sekunden ausgedrückt, für die Einwirkung anzunehmen, obgleich es dem Anschein nach einleuchtet, z. B. bei einem doppelt so starken Papier auch das Eisenchlorid doppelt so lange einwirken zu lassen. Bei Anwendung von Eisenchlorid war z. B. bei einem Papier von: 62 Grm. und 256 bis 300 Sekunden Einwirkung, was dem 4 bis 4,8fachen Gewicht entspricht, noch kein Durchdringen zu bemerken. 73 Grm. und 400 bis 450 Sekunden Einwirkung = 5,5 bis 6fachem Gewicht, kein Durchdringen. 93 Grm. und 1000 bis 1100 Sekunden Einwirkung = 10,8 bis 12fachem Gewicht, kein Durchdringen. — Kurz nach den hier angegebenen Zeitgrenzen begann dann das Durchschlagen durch das Papier. Die Zeitdauer, bevor das Eisenchlorid durch das Papier dringt, steht also durchaus nicht im direkten Verhältniss zur Stärke des Papiers, sondern wächst progressiv ganz bedeutend mit der Dicke. Bei dem 93-Grammpapier, welches genau 50 Proc. stärker als das 62 Grm. wiegende ist, ist also die Widerstandsfähigkeit gegen das Durchschlagen nicht um 50 Proc., sondern um 273 Proc. grösser! Auf diese Beobachtung fussend, und die durch die 3 Beispiele angedeutete Progression zu Grunde legend, wurde nun eine Tabelle aufgestellt, zunächst nur eine Zahlenreihe, woraus in den Grenzen von 50 bis 100 Grm. Papiergewicht für jedes Gramm die Zeit in Minuten und Sekunden abzulesen ist, welche bei einer Zimmertemperatur von 15° R. ein Strich von Eisenchloridlösung (in der jetzt angewandten Verdünnung) auf das zu untersuchende Papier einwirken soll, ehe es mit Löschblatt aufgetrocknet wird. Für jedes Grammgewicht zwischen 50 und 100 ist also die Zeit angegeben, wie lange ein gutgeleimtes Papier die Flüssigkeit auf sich stehend halten muss, ohne dass auf der Rückseite bei der Bestreichung mit Tanninlösung ein Reagiren auf das Durchschlagen zu bemerken ist. Für 15° R. Zimmertemperatur würde z. B. die Einwirkungsdauer bei einem Papier von 50 Grm. 3 Minuten und 30 Sekunden betragen, während bei 100 Grm. der Strich erst nach 26 Minuten und 40 Sekunden abgetrocknet werden dürfte. — Die Eintrocknungszeit ergab sich für:

10°	12°	14°	16°	18°	20° R.
11,1	10,2	9,3	8,3	7,2	5,8 Minuten.

Eine auf Grund dieser Versuche berechnete Tabelle ist noch nicht veröffentlicht.

Nach W. Herzberg¹⁾ ist es bei Papieruntersuchungen empfehlenswerth, die mechanischen Prüfungen den physikalisch-

1) Sitzungsber. d. Vereins f. Gewerbfl. v. 5. Jan. 1885.

chemischen vorausgehen zu lassen. Die einfachste mechanische Untersuchung, weil keinerlei Apparate hierzu erforderlich sind, und doch zu gleicher Zeit eine der besten, weil sie sofort ein Gesammturtheil über das in Frage stehende Papier gestattet, ist die auf Widerstandsfähigkeit gegen das Zerknittern. Man fasst zu diesem Zwecke etwa einen halben Bogen des Papiere mit beiden Händen an den beiden Längsseiten an und macht mit denselben ungefähr die Behandlung durch, wie sie beim Waschen von Leinenzeug ausgeführt werden; in der Praxis hat man dieses Verfahren deshalb auch sehr treffend: „das Waschen des Papiere“ genannt. Ist ein Papier aus wirklich gutem Rohstoff, z. B. aus Hanf oder Leinen, ohne Zusatz von Surrogaten und Füllstoffen hergestellt, und sind die guten Fasern nicht durch fehlerhafte Fabrikation angegriffen, so widersteht das Papier dem Zerknittern lange und weist erst nach sehr langem Reiben Bruchstellen und Löcher auf; es gibt Dokumentenpapiere aus Hanf von solcher Güte, dass bei der Ausführung der Zerknitterungsversuche eher die Arme des Prüfenden erlahmen, als sich auch nur ein einziger Riss im Papier zeigte. Es nimmt schliesslich lederartiges Aussehen an und macht mehr den Eindruck von thierischem Pergament, als von Papier. Wenn jedoch dem Papiere Surrogate oder Füllstoffe beigegeben sind, oder der Stoff todtgemahlen oder zu stark gebleicht ist, so zeigt sich dies sofort bei dem beschriebenen Versuche, indem schon nach kürzester Zeit Löcher und Risse entstehen, die zuweilen über die ganze Fläche fortgehen. — Die Festigkeit des Maschinenpapiere ist bekanntlich nach verschiedenen Richtungen ungleich, am grössten in der Richtung des Maschinenlaufes, am kleinsten in der hierzu senkrechten, d. h. quer über die Maschine. Man wird daher die Probestreifen, welche zur Bestimmung der Festigkeit dienen sollen, parallel zu diesen beiden Richtungen entnehmen müssen. In gewöhnlichen Fällen bietet dies keine Schwierigkeit, weil meist ganze Bogen zur Prüfung gelangen und dieselben so geschnitten sind, dass eine Kante der Maschinenrichtung parallel geht, man also nur die Streifen parallel zu zwei anstossenden Kanten des Papiere zu nehmen braucht. Es kann aber sehr wohl der Fall eintreten, dass verstümmelte, ihrer Kanten beraubte oder rundgeschnittene Papiere zur Untersuchung gelangen, in welchen Fällen man, um zuverlässige Ergebnisse zu erzielen, die Maschinenrichtung vor dem Schneiden bestimmen muss. Man erfährt dieselbe dadurch, dass man aus dem zu untersuchenden Papiere ein kreisförmiges Stück ausschneidet, dasselbe etwa eine Viertelminute lang auf dem Wasser schwimmen lässt, es dann mit einer Pincette wieder herausnimmt und mit der nassen Seite auf die innere Handfläche legt. Man wird dann bemerken, wenn man durch geeignete Bewegung der Handfläche dafür sorgt, dass das Papier in Folge der Nässe nicht zu sehr an derselben haftet, dass sich das Blatt so krümmt, dass nur ein Durchmesser der Kreisfläche seine Lage unverändert beibehält, während sich das Papier nach allen Richtungen mehr oder weniger krümmt; um so mehr, je mehr sich die Richtung derjenigen nähert, welche zu der unveränderlichen senkrecht steht. Diese

liegt in der Maschinenrichtung. Die Erklärung dieser Thatsache ist wohl in der verschiedenartigen Drehung der beiden in Frage stehenden Richtungen zu suchen. Die Fasern der unteren Seite des Papiere saugen beim Liegen auf Wasser begierig Feuchtigkeit auf und quellen sehr stark; die ganze unten benetzte Fläche wird also das Bestreben haben, sich zu dehnen und das Papier nach der trockenen Seite hin zu krümmen. Da aber das Papier in der Maschinenrichtung in Folge des gewaltsamen Ziehens durch die Maschine schon sehr gedehnt ist, während dies bei der Querrichtung nicht der Fall ist, so zeigt sich die Wirkung der endosmotischen Kraft beim Befeuchten derart, dass die noch wenig oder gar nicht gedehnte Querrichtung von beiden Seiten emporgehoben wird. — Das Schneiden der Probestreifen parallel zu den auf diese Weise festgestellten beiden Richtungen kann natürlich auf verschiedene Weise ausgeführt werden. Es sind dazu Schneidemaschinen construiert, mit Hülfe deren man sehr leicht seinen Zweck erreicht; sind solche nicht vorhanden, so schneidet man das auf einem Reissbrett befestigte Papier mit Hülfe der Schiene von gewünschter Breite und Länge. Die Breite der Streifen ist ohne Einfluss auf das Resultat; da aber ein zu breiter Streifen Schwierigkeiten beim Einspannen bereiten würde, so hat man allgemein eine Breite von 15 Millim. für die Versuche aufgenommen. Von grösserer Bedeutung ist aber die Länge des Probestreifens, zwar nicht für die Festigkeit, aber für die in Procenten ausgedrückte Dehnung. Eine umfassende Untersuchung mit sechs verschiedenen Papiersorten hat ergeben, dass die procentuale Dehnung des Streifens bei einer Länge von 18 Centim. und mehr unverändert ist, während sie von 18 Centim. ab bei abnehmender Länge wächst. Aus diesem Grunde wird für alle Untersuchungen eine Länge von 18 Centim. zu Grunde gelegt. — Der älteste Apparat, der zum Zerreißen des Papiere angewendet wurde und in der Praxis auch wohl heute noch vielfach in Gebrauch ist, ist das Horack'sche Dasy-meter (siehe Hoyer, das Papier), das aber wegen der vielen Fehlerquellen, welche in ihm stecken, zu genaueren, wissenschaftlichen Arbeiten nicht angewendet werden kann (vgl. J. 1882. 1010). Der beste, bis jetzt bekannte Apparat für diesen Zweck ist der selbst registrirende Zerreißapparat von Hartig-Reusch¹⁾. — Die Dicke des Papiere kann mit Hülfe irgend eines bekannten Dickemesser bestimmt werden. In der königl. Papierprüfungsanstalt ist ein solcher von Breithaupt vorhanden, der es gestattet, die Dicke auf ein 0,003 Millim. genau zu messen. Das Mittel aus 10 Messungen genügt für die Bestimmung. — Die mikroskopische Untersuchung hat den Zweck, die Fasern zu bestimmen, aus denen das Papier hergestellt ist, und dazu ist es nöthig, das Papier zu zerkleinern. Das geschieht am einfachsten, indem man dasselbe in einen Kolben thut, es mit Wasser übergiesst und kocht. Gutes Papier verändert sich hierbei wenig, schlechtes, z. B. Packpapier, fährt aus einander und wird so fein vertheilt, wie es vorher im Holländer

1) Vgl. Wagner-Fischer: Handbuch d. chemischen Technologie S. 529.

war. Wenn man auf diese Weise oder mit Hilfe einer Pincette das Papier zerkleinert hat, bringt man es auf ein Glas, betupft es mit ein wenig Glycerin, und es handelt sich nun um eine genaue Kenntniss der einzelnen Fasern, um dieselben auf Grund des gewonnenen Bildes zu beurtheilen. Um die Präparate für längere Zeit aufzubewahren, kann man sich einer Gelatinelösung, die in bestimmtem Verhältniss mit Glycerin versetzt ist, bedienen.

Eine zweite wichtige Frage ist die der Leimung; es soll bestimmt werden, ob das Papier thierisch oder vegetabilisch geleimt ist oder beide Leimsorten darin sind. Die Untersuchungen hierüber sind noch mangelhaft; das einzig bis jetzt bekannte Verfahren ist, dass man frisch gefälltes Quecksilberoxyd zu dem ausgekochten Papierauszug setzt und kocht; ist thierischer Leim vorhanden, so reducirt dieser das gelbe Quecksilberoxyd zu schwarzem metallischen Quecksilber. Wenn man denselben Versuch mit vegetabilischem Leim macht, so tritt diese Farbenänderung nicht ein, indem der Harzleim auf das Quecksilberoxyd keinen reducirenden Einfluss ausübt. Um nun den vegetabilischen Leim positiv nachzuweisen, kann man sich einer Lösung von weinsteinsaurem Kupferoxydkali bedienen. Mit der schön blauen Lösung geschieht beim Kochen mit thierischer Leimung keine Veränderung, während sie mit vegetabilischem Leim schmutzig grün wird, unter Ausscheidung von Kupferoxydul. Die letzt-erwähnte Lösung kann nun auch im Verein mit der ersten Methode dazu dienen, beide Leimsorten neben einander nachzuweisen. — Die Prüfung nach Leonhardi (S. 1048) erregt in zweierlei Beziehung Bedenken; zunächst ist die Eisenlösung immer sauer, und dann ist die ätherische Tanninlösung ein Lösungsmittel für Leim. Der Aether wird in das Papier eindringen, und wir werden einen Niederschlag erhalten, von dem es nicht sicher ist, ob er auf der äussersten Schicht oder in der Mitte entstanden ist. Dies lässt sich nun leicht vermeiden, wenn man statt der ätherischen eine wässrige Tanninlösung anwendet, sie auf Watte träufelt und damit über das Papier schnell hinfährt, so dass sie in dasselbe nicht weiter eindringen kann. — Die Stärke, welche fast in allen Papieren vorhanden ist und zum Leimen derselben in Verbindung mit vegetabilischem Leim verwendet wird, weist man stets leicht und schnell nach, indem man das Papier mit einer dünnen Jodlösung betupft; ist Stärke darin, so färbt sich dasselbe schön blau. Man darf nicht eine zu concentrirte Jodlösung anwenden, sonst verdeckt diese die blaue Farbe der Jodstärke. Man kann die Stärke quantitativ bestimmen, indem man eine abgewogene Menge des Papiers zunächst mit Salzsäure und Alkohol auskocht; der Leim wird dadurch gelöst, während die Stärke noch ungelöst zurückbleibt. Nachdem der Rückstand mit derselben Lösung gut ausgewaschen ist, wird er mit Alkohol und Wasser zu gleichen Theilen ausgezogen, wobei sich die Stärke löst. — Ein anderer Punkt, der bei der Papierprüfung Erwähnung verdient, ist die Bestimmung des Eisens im Papier, zunächst, weil das Vergilben auf den Eisengehalt zurückgeführt wird, dann aber auch, weil man für gewisse chemische Zwecke eisenfreies

Papier braucht; man kann den Eisengehalt einfach feststellen, indem man das Papier mit Salzsäure ansäuert und dann mit Rhodankalium betupft, wobei sich eisenhaltiges blutroth färbt. — Um den Holzschliff im Papier zu bestimmen, besitzen wir sehr scharfe Kennzeichen, die um so werthvoller sind, als der Holzschliff einer der gefährlichsten Feinde eines guten Papiers ist. Das älteste Mittel, dessen man sich bediente, ist eine Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure in bestimmtem Verhältniss, zuerst angewendet von dem Papierfabrikanten Behrend in Varzin. Diese Säure bringt einen braunrothen Fleck auf holzhaltigem Papier hervor. Naphtylamin in salzsaurer Lösung auf das Papier gebracht, veranlasst einen braunrothen Fleck. Wenn man schwefelsaures Anilin in wässriger Lösung auf Holzpapier bringt, erhält man einen ähnlichen gelben Fleck. Den schärfsten Nachweis für Holzschliff gibt eine Phloroglucinlösung, die mit Salzsäure versetzt ist. Diese färbt das Holz im Papier blutroth. Man hat diese Färbung zur quantitativen Bestimmung des Holzschliffs benutzen wollen, indem man sich Tabellen herstellte aus Papieren, die verschiedenen Holzschliffgehalt hatten und mit Phloroglucin von bestimmtem Gehalt betupft waren. Der Versuch scheiterte aber daran, dass die entstehenden Farbstoffe sehr unbeständig sind und bald verblassen. — Ein gutes Papier soll höchstens 1,5 bis 2 Proc. Asche enthalten, die durch die vegetabilische Leimung in das Papier kommt.

W. Lenz¹⁾ kocht zum Zweck der mikroskopischen Untersuchung zwei Probestreifen des Papierses zuerst mit alkoholischer Kalilauge gut aus, kocht sodann mit Wasser, presst ab, kocht mit 2proc. Salzsäure, giesst ab und entfernt die überschüssige Säure durch Waschen mit reinem Wasser. Vorzügliches Papier behält bei dieser Behandlung seine Gestalt. Schüttelt man dasselbe aber nach dieser Behandlung, in demselben Reagircylinder, in welchem die vorherigen Behandlungen ausgeführt sind, kräftig und anhaltend mit warmem Wasser, so entsteht bei Anwendung einer entsprechenden Menge des letzteren ein ganz zarter, völlig gleichmässiger Brei, der nach dem Vermischen mit dem gleichen Volumen Glycerin sich vorzüglich zur mikroskopischen Untersuchung eignet. Selbstverständlich bezweckt dieses Verfahren nur die Präparirung vorhandener Fasern bezw. des Holzstoffs; Stärkemehl würde sich nach derselben nicht erkennen lassen.

Nach A. Ihl²⁾ gibt eine alkoholische Orcinlösung, versetzt mit Salzsäure, auf Holz eine prachtvolle dunkelrothe Färbung; auf Papier, welches Holzstoff enthält, einen dunkelrothvioletten Fleck. Reines Cellulosepapier wird nicht verändert. — Resorcin mit Alkohol und Salzsäure färbt Holzstoffpapier nach kurzer Zeit blauviolett, Holz nach einiger Zeit ebenso. Reines Cellulosepapier bleibt unverändert. — Resorcin, versetzt mit Alkohol und Schwefelsäure (1 Rth. Alkohol, $\frac{1}{3}$ Rth. H_2SO_4), färbt erwärmt Holzstoffpapier oder Holz dunkelblauviolett. Reines

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 140.

2) Chem. Zeit. 1885 S. 266.

Cellulosepapier wird zwiebelroth gefärbt. α -Naphtol, Alkohol und Salzsäure färbt Holzstoffpapier wie Holz grünlich. — α -Naphtol, Alkohol (1 Rth.), Schwefelsäure (1 Rth.) färbt Holzstoffpapier dunkelgrün, während reines Cellulosepapier rothviolett gefärbt wird. — Pyrogallussäure, Alkohol und Salzsäure färbt erwärmt Holzstoffpapier wie Holz blaugrün. — Carbolsäure, Alkohol und Salzsäure färben Holz wie Holzstoff enthaltendes Papier gelbgrün.

W. Herzberg¹⁾ bespricht eingehend die Nachweisung des freien Chlores und freier Säuren im Papier. Darnach ist es ausserordentlich wichtig, sich über das Vorhandensein dieser schädlichen Stoffe Gewissheit zu verschaffen, da dieselben das Papier schon nach kurzer Zeit sehr zu seinem Nachtheil verändern. Es ist eine durch die Erfahrung längst bekannte Thatsache, dass sowohl Chlor als freie Säure, das erstere noch weit mehr als die letztere, die Fasern des Papiers angreifen und der Zerstörung entgegenführen, was schon Girard durch Bildung von Hydrocellulose erklärte. Papier, das von Chlor und Säure nicht vollständig befreit ist, zeigt schon nach wenigen Jahren Spuren des Verfalls, Theile desselben bröckeln ab, und die auf demselben niedergeschriebenen Schriftzüge verblassen. — Von einigen Seiten wird den in den meisten Papieren vorhandenen und von der Leimung herrührenden Spuren von Alaun dieselbe zerstörende Wirkung zugeschrieben. Es ist von fachmännischer Seite versichert worden, dass ein sehr festes Papier, aus vorzüglichem Material hergestellt, nach 3 Jahren so mürbe geworden, dass es beim heftigen Anfassen in Stücke zerbrach. Diese Zerstörung der ursprünglich guten und festen Faser erklärte der Fabrikant aus der im Papier vorhandenen verhältnissmässig grossen Menge Alaun. Ob dem in der That so ist, oder ob nicht neben dem Alaun vielleicht auch noch freie Säure vorhanden gewesen ist und von dieser das Papier zerstört wurde, muss aus Mangel an bezüglichen Untersuchungen dahingestellt bleiben, zumal von anderer ebenso erfahrenen Seite eine schädliche Wirkung des Thonerdesalzes absolut geleugnet wird. — Es ist somit erklärlich, dass man bei denjenigen Papiersorten, die zu dauernder Aufbewahrung bestimmt sind, die beispielsweise zur Anfertigung von Dokumenten, Taufscheinen, Standesamts-Registern benutzt werden, die Forderung stellt, dass dieselben vollständig frei von Chlor und freier Säure sind, und es muss dabei die Aufgabe des Fabrikanten sein, entweder bei der Herstellung des Papiers das Hineinkommen dieser Stoffe überhaupt zu vermeiden, oder, wenn sich dieses nicht umgehen lässt, für eine vollständige Entfernung derselben Sorge zu tragen.

Das Erstere wird dadurch erreicht, dass man das Papier aus möglichst reinen und ungefärbten Lumpen herstellt, ohne dieselben einer Bleiche unterzogen zu haben, und zum Leimen einen Alaun verwendet, der keine freie Säure enthält. Es ist natürlich auf diese Weise nie ein weisses Papier zu gewinnen, die Farbe desselben spielt vielmehr

1) Mittheil. a. d. kgl. techn. Versuchsanst. zu Berlin 1885.

immer mehr oder weniger ins Gelbe; indessen für die Zwecke, zu denen derartige Papiere hergestellt werden, sollte auch eine blendend weisse Farbe nie verlangt werden. Handelt es sich aber dennoch um die Herstellung eines weissen Papiers, ist also das Halbzeug gebleicht worden, so besitzen wir in dem Antichlor ein so vorzügliches Entchlorungsmittel, dass keine Spur des überschüssigen freien Chlors, welches etwa durch Auswaschen nicht entfernt wurde, als solches in das fertige Papier gelangt. Demnach wird Papier, welches freies Chlor und freie Säure enthält, überhaupt zu den Seltenheiten gehören, aber die Prüfung des Papiers muss dennoch auf diese beiden Punkte ausgedehnt werden, da ja Fehler und Versehen bei der Herstellung nie vollständig ausgeschlossen sind.

Der Nachweis des freien Chlors im Papier geschieht in ähnlicher Weise, wie bei der Prüfung des Halbzeuges, wenn dieses nach vorangegangener Bleiche und darauf folgendem Auswaschen auf die Anwesenheit von Chlor untersucht werden soll, indem man eine geringe Menge des Halbzeuges aus dem Holländer nimmt, mit der Hand das Wasser auspresst, und wenige Tropfen einer Kaliumjodidstärkelösung darauf fallen lässt; ist noch freies Chlor vorhanden, so wird sich das Halbzeug infolge der Bildung von Jodstärke mehr oder weniger blau färben. Bei der Prüfung des fertigen Papiers verfährt man am besten in der Weise, dass man dasselbe in Stücke zerschneidet, diese durch destillirtes Wasser zieht und dann abwechselnd mit Kaliumjodidstärkepapier übereinander schichtet; das Ganze beschwert man ein wenig durch eine aufgelegte Glasplatte und überlässt es mehrere Stunden sich selbst. Das Wasser zieht das etwa vorhandene Chlor allmählich aus, das Chlorwasser wirkt auf das Stärkepapier, und es entstehen auf demselben mehr oder weniger blaue Streifen und Flecken. — Das Kaliumjodidstärkepapier stellt man sich am besten selbst dar, indem man gewöhnliche Stärke pulverisirt, sie mit kaltem Wasser zu einem Brei anrührt und diesen unter Umrühren in siedendes Wasser schüttet, in welchem man eine geringe Menge von Jodkalium aufgelöst hat: durch die erkaltete Lösung zieht man Filtrirpapier, lässt dasselbe trocknen und schneidet es in Stücke, so wie man sie zur Reaction nöthig hat.

Wenn es ziemlich einfach ist, sich von dem Vorhandensein oder der Abwesenheit des freien Chlors zu überzeugen, so ist hingegen der Nachweis der freien Säure weit schwieriger. Bei der Prüfung handelt es sich zunächst darum, die Säure aus dem Papiere auszuziehen, und es geschieht das in der Weise, dass man eine möglichst grosse Menge des zerkleinerten Papiers in einem Becherglase mit einer möglichst geringen Menge destillirten Wassers übergiesst, so dass das Papier eben vollständig von demselben überdeckt ist; das Ganze lässt man nun an einem mässig warmen Orte etwa 3 bis 4 Stunden stehen, wobei ein häufiges Umrühren der Masse das Ausziehen beschleunigt. Nach Ablauf der angegebenen Zeit darf man mit Sicherheit annehmen, dass der weitaus grösste Theil aller im Papier enthaltenen durch Wasser ausziehbaren

Stoffe, also auch die freien Säuren, in Lösung übergegangen sind; man giesst diesen Auszug ab und untersucht ihn. Blaues Lackmuspapier lässt sich nicht anwenden, da in dem Auszug stets Thonerdesalze vorhanden sind, welche durch den Process des Leimens in das Papier gelangen, und welche ebenfalls das blaue Lackmuspapier roth färben. Müller gibt in seinem Werke: „Die Fabrikation des Papiers“ zwei Verfahren an, um freie Schwefelsäure neben Alaun nachzuweisen, wendet dieselben aber nur an, um den zum Leimen verwendeten Alaun auf Säure zu untersuchen. Das erste besteht darin, dass man aus einer concentrirten Auflösung den Alaun mit absolutem Alkohol wieder ausfällt; die über dem abgesetzten Alaun stehende Flüssigkeit enthält dann die etwa vorhandene freie Säure, und dieselbe kann nun durch Lackmuspapier mit Leichtigkeit nachgewiesen werden. Müller macht indessen zugleich auf die Unzuverlässigkeit der Probe aufmerksam, weil nämlich der Alaun in absolutem Alkohol nicht völlig unlöslich und folglich nicht ganz auszufällen ist; wendet man aber zum Ausfällen ein Gemenge von Aether und Alkohol an, so scheidet sich nach einiger Zeit der Alaun vollständig ab und die Reaction ist dann, wie verschiedene hierauf bezügliche Versuche gezeigt haben, bei genügenden Mengen der angewandten Reagentien eine scharfe. — Zur Prüfung des fertigen Papiers auf freie Säure lässt sich indessen dieses Verfahren nicht anwenden, da der Auszug aus demselben einen so geringen Procentsatz von Alaun enthält, dass derselbe natürlich durch Zusatz von Aether und Alkohol nicht ausfallen würde. Ein Eindampfen des Auszuges bis zur Concentration dürfte ebenfalls nicht anzurathen sein, da bei demselben sicher theilweises Entweichen der Säuren stattfinden würde, und so erweist sich dieses Verfahren als für unsere Zwecke gänzlich unbrauchbar. — Das andere Verfahren, um Alaun auf einen Gehalt an freier Säure zu prüfen, welches zuerst von Gieseke¹⁾ vorgeschlagen wurde, besteht darin, dass man zu der Auflösung des zu prüfenden Alauns einige Tropfen Blauholzinctur setzt, die man sich durch Abkochen gleicher Theile Wasser und Blauholz herstellt, und diesem Auszuge $\frac{1}{10}$ des Volumens Alkohol zusetzt. Ist freie Säure in dem Alaun vorhanden, so entsteht beim Versetzen mit der Blauholzinctur eine bräunlich gelbe Färbung, während dieselbe tief violett erscheint, wenn der angewandte Alaun frei von Säure war. Bei einiger Uebung kann man mit Hilfe dieser Tinctur noch einen Säuregehalt von 0,1 Proc. nachweisen. — Auch dieses Verfahren verlässt uns, wenn es sich darum handelt, fertiges Papier auf Säure zu untersuchen, denn wenn dieselbe auch vorhanden sein sollte, bis zu einem Procentsatze von $\frac{1}{10}$ wird sie nie aufzufinden sein; es handelt sich für uns darum, selbst minimale Spuren noch mit Sicherheit nachzuweisen.

Die Mängel der bisher besprochenen Verfahren gaben Veranlassung, die Frage, ob freie Säure im Papier vorhanden sei oder nicht, in der

1) Dingl. polyt. Journ. 183 S. 43.

Weise zu lösen, dass die Säuren zunächst mechanisch von den in dem Auszuge enthaltenen Salzen getrennt und dann mit Hilfe chemischer Mittel nachgewiesen wurden. In einen Glaskolben (Flasche) wird der zu untersuchende wässrige Auszug des Papiers zum Sieden erhitzt; die Dämpfe entweichen durch ein im Hals des Kolbens luftdicht befestigtes, gebogenes Glasrohr, werden beim Durchzug durch eine Kühlvorrichtung, durch welche das Rohr geleitet ist, wieder verflüssigt, und fliessen dann in ein als Vorlage dienendes Becherglas. Der im Kolben enthaltene Auszug wird vollständig zur Trockne verdampft. Damit hierbei nicht durch zu starke Hitze eine Zersetzung des Alauns stattfinden kann, wird der Kolben nicht direkt auf ein Drahtnetz oder Sandbad gestellt, sondern in eine Vorrichtung wie folgt: Ein abgestumpfter hohler Kegel aus Eisenblech ist an der kleineren nach unten gerichteten Oeffnung durch ein Drahtnetz verschlossen; im Innern sind an den Seiten eine Anzahl Porzellanröhrchen angebracht, so dass der eingestellte Kolben nur diese berührt und nicht das Drahtnetz. Auf diese Weise wird der Kolben nur durch die von dem glühenden Drahtnetz aufsteigende heisse Luft erhitzt, und ein Platzen oder zu starkes Erhitzen desselben ist unmöglich. Ist der Auszug aus dem Kolben vollständig nach dem Becherglase übergetrieben, so kann man die in Letzterem vorhandene Flüssigkeit mit Lackmuspapier auf freie Säure prüfen.

Es leuchtet ein, dass dieses Verfahren, wenn auch genau, so doch recht langwierig, zeitraubend und auch für die Praxis zu kostspielig ist, als dass es anders als im chemischen Laboratorium ausgeführt werden könnte; und es war daher wünschenswerth, wenn möglich einen Farbstoff zu finden, der gegen Säuren empfindlich reagirt, nicht aber gegen Alaun. Ein Farbstoff nun, der die erwähnten schätzenswerthen Eigenschaften besitzt, ist das kürzlich von F. Böttiger entdeckte Kongoroth (S. 1012). Die verdünnte hellrothe Lösung dieses Farbstoffs in Wasser oder Alkohol hat nun die Eigenthümlichkeit, von einer Alaunlösung nicht verändert, von freien Säuren hingegen sehr schön blau gefärbt zu werden. Eine concentrirte Lösung des Farbstoffs darf bei Ausführung der Reaction nicht angewendet werden, weil diese beim Vermischen mit Alaun einen dunkelbraunen Niederschlag hervorbringt. — Um diese Reaction für den praktischen Gebrauch in einer möglichst bequemen und leicht auszuführenden Form anwenden zu können, färbt man Filtrirpapier in einer kochenden stark verdünnten wässrigen Lösung des Kongoroths aus, und wäscht den mechanisch noch anhaftenden Farbstoff durch Wasser ab. Das getrocknete Papier, dem man wohl am zweckmässigsten den Namen „Kongopapier“ beilegen könnte, dient zum Nachweis der freien Säure, ähnlich wie Lackmuspapier. Bei der Herstellung dieses muss darauf Bedacht genommen werden, dass der erhaltene Farbton ein möglichst heller ist, da eine concentrirte Lösung des Kongoroths mit Alaun einen dunkelbraunen Niederschlag gibt. Ist das Filtrirpapier durch eine solche concentrirte Lösung gefärbt, so entsteht der dunkle Niederschlag auf der Faser selbst und trübt auf diese Weise die Reaction;

bei hellrosa gefärbtem Papier bringt aber selbst eine concentrirte Alaunlösung keine Farbenveränderung hervor, während die geringste Spur einer freien Säure die schön rothe Farbe in eine himmelblaue überführt. Um ein Papier auf freie Säure zu untersuchen, zieht man dasselbe im Becherglase mit Wasser aus und wirft ein Stück des Kongopapiers in diesen Auszug; eine Blaufärbung desselben zeigt die Gegenwart freier Säure an. — So wie dem Alaun gegenüber verhält sich das Kongopapier zu einigen anderen sauer reagirenden Salzen, z. B. Kupfersulfat und Zinksulfat, und es ist zu vermuthen, dass keines der sauer reagirenden Salze farbenändernd auf das Kongoroth einwirkt, so dass das Letztere in diesem Falle allgemein zur Untersuchung der sauer reagirenden Salze auf freie Säure benutzt werden kann. Vor dem Lackmuspapier hat das Kongopapier neben der leichteren Herstellung noch das voraus, dass der Farbstoff von der zu untersuchenden Flüssigkeit nicht ausgezogen wird und so dieselbe nicht verunreinigt, während sich diese Erscheinung bei Anwendung von Lackmuspapier oft in lästiger Weise bemerkbar macht; und es dürfte daher wohl das Kongopapier bald in der Chemie neben dem Lackmuspapier eine verbreitete Anwendung finden.

Nach L. Gottstein¹⁾ ist an eine quantitative Bestimmung von Holzschliff in Papier nicht zu denken. Man muss sich daher begnügen, den Holzschliff durch Färbung möglichst deutlich erkennbar zu machen, und dazu eignet sich allerdings unter den bisher angewandten Reagentien am besten die, auch von Herzberg empfohlene, alkoholische Lösung von Phloroglucin mit Salzsäure. Die Intensität der so erzeugten Färbung ist bei gleicher Concentration der Prüfungsflüssigkeit von der Zahl der auf der befeuchteten Stelle befindlichen Holzschliffäserchen abhängig. Wirklich kann man in den meisten Fällen schon mit blossem Auge, besser mit einer Lupe, die einzelnen roth gefärbten Holzfaseren sich deutlich von dem sonst ungefärbten Papier abheben sehen. Von der durch Holländerarbeit und Umrühren in der Zeugbutte bewirkten gleichmässigen Vertheilung des Holzschliffs kann man sich unschwer überzeugen, indem man etliche solcher Flecken auf demselben Fabrikat mit einer Lupe genau vergleicht. Wendet man nun einen sogen. Fadenzähler an, so kann man bei Papieren von mässigem Holzschliffzusatz, besonders mit Hilfe einer feinen Nadel, feststellen, wie viele gefärbte Fasern in dem Gesichtsfeld, oder auch nur in einer der beiden Längsrichtungen desselben, vorhanden sind. Maassgebend ist natürlich nur der Durchschnitt mehrerer, an verschiedenen Stellen vorgenommener Zählungen. Zur weiteren Erleichterung der Arbeit würde sich die Construction einer Normallupe empfehlen, welche bei kleinerem Gesichtsfelde eine stärkere Vergrösserung hat, als die gewöhnlichen Fadenzähler. Man kann sich dieses Normalgesichtsfeld auch aus Papier ausschneiden, welches der Beleuchtung wegen möglichst dünn zu wählen ist. Bei

1) Papierzeit. 1885 S. 432.

einiger Uebung dürfte es alsdann möglich sein, wenn auch nicht zu genauen, so doch zu ganz gut verwend- und vergleichbaren Resultaten zu gelangen. — Vielleicht gelingt es auf diese Weise, eine Tabelle zu erhalten, welche die ungefähre durchschnittliche Fasernzahl im Normalgesichtsfeld bei Papieren von bekanntem Gehalt an Holzschliff angibt. Da man bei getrockneten Flecken immer nur die auf der Oberfläche befindlichen Fasern wahrnimmt, so kann man die Dicke des zu prüfenden Papiere vernachlässigen, dagegen wird die Genauigkeit beeinträchtigt durch die Länge der Fasern, welche allerdings in den meisten Fällen nicht bedeutend schwanken dürfte. Die Schwierigkeit, die zu einer Tabelle geeigneten Papiere von bekanntem Gehalt an Holzschliff zu erhalten, wird noch dadurch erhöht, dass die meisten Fabriken auf Verarbeitung ihres Ausschusses angewiesen sind, dass man deshalb oft in Papieren, die ohne Holzschliffzusatz hergestellt sind, vereinzelte rothe, aus gekollertem Ausschuss herrührende Fasern findet. — Ein sehr lehrreiches Bild von dem verhältnissmässig geringen Antheil, den selbst guter weisser Holzschliff im Vergleich mit den andern Fasern an der Verfilzung des Papiers nimmt, und von der Zusammensetzung des letzteren überhaupt, erhält man durch mikroskopische Prüfung, nachdem das Objekt vorher mittels Phloroglucin gefärbt und durch Nelkenöl aufgehellt wurde. Eine derartige Prüfung des Papiers ist zur Beurtheilung der Güte desselben ein Ersatz für die uns mangelnde quantitative Methode. — Das in der mikroskopischen Technik vielfach verwendete Nelkenöl empfiehlt sich vor Glycerin, da letzteres die Färbung auszieht. Bei der Anwendung von Phloroglucin ist zu beachten, dass ein schwach rother Fleck, bei dem nicht einzelne, tiefer gefärbte Fasern wahrzunehmen sind, von den verschiedensten Faserstoffen, wie Cellulose, Hanf, Manilla, herrühren kann, wenn dieselben nicht vollständig von Inkrusten, mithin dem die Färbung verursachenden Lignin, befreit sind. Sulfitcellulose reagirt namentlich darauf, wenn sie bei geringerem Druck und kürzere Zeit gekocht worden ist, um ungebleicht Verwendung zu finden. Die anderen Reagentien, wie Anilinsulfat, versagen hier scheinbar, da die Färbung so schwach auftritt, dass sie leicht übersehen werden kann. Mikroskopische Prüfung bezieh. eine starke Lupe, gibt in allen diesen Fällen Aufschluss. Auf orange und gelb gefärbten Papieren ist die Färbung von Anilinsulfat schwer wahrzunehmen, während der Phloroglucinfleck deutlich sichtbar wird; stammt das Gelb aber von dem seiner Billigkeit und Farbkraft wegen häufig benutzten Metanilgelb, so entsteht schon auf Betupfen mit Salzsäure, wie jeder andern Mineralsäure, ein Fleck, der sich kaum von der mittels Phloroglucin erzeugten Holzschliff-färbung unterscheiden lässt. Man hat also, wenn man auf gelbem Papier Holzschliff gefunden zu haben glaubt, mit Salzsäure nachzuprüfen, ob der Fleck nicht etwa nur vom Metanilgelb herrühren kann. Diese Reaction ist so scharf, dass sie noch deutlich bei einem Papier wahrnehmbar war, zu welchem im Holländer auf ungefähr 175 Kilogrm. Stoff 20 Grm. Metanilgelb gegeben waren.

Tinte und Photographie.

Spectralphotometrische Untersuchungen einiger photographischer Sensibilatoren stellte J. B. Messerschmitt¹⁾ an.

H. W. Vogel²⁾ untersuchte das Verhalten von Bromsilber.

J. M. Eder³⁾ prüfte das Verhalten der Haloidverbindungen des Silbers gegen das Sonnenspectrum und die Steigerung der Empfindlichkeit derselben gegen einzelne Theile des Spectrums durch Farbstoff und andere Substanzen.

Derselbe⁴⁾ gibt einen Ueberblick über die Fortschritte der Photographie. Darnach ist bei der Herstellung von photographischen Objectiven das Bestreben gegenwärtig insbesondere darauf gerichtet, genaue Bilder nebst einer bedeutenden Tiefe der Zeichnung zu erhalten. Als lichtstärkstes Porträtobjectiv behauptet noch immer das von Petzval im J. 1840 construirte Doppelobjectiv den ersten Rang. Bei der grossen Lichtempfindlichkeit der Bromsilber-Gelatineplatten stellt man die grösstmögliche Helligkeit allerdings nicht mehr so sehr in den Vordergrund, sondern trachtet die Schärfe durch stärkeres Abblenden oder durch etwas lichtschwächere aplanatische Constructionen zu erreichen, welche grössere Tiefe der Schärfe besitzen. — Bei Augenblicksbildern und Gruppenaufnahmen handelt es sich um scharfe Zeichnung verschieden weit entfernter Gegenstände. Dieser Aufgabe entspricht besonders Steinheil's Gruppenantiplanet und Voigtländer's Euryskop. Der erstere besteht aus zwei Linsenpaaren von grossen, aber entgegengesetzten Fehlern, welche sich gegenseitig aufheben; die Construction ist nicht symmetrisch. Der Antiplanet erfreut sich einer besonderen Beliebtheit zu sogen. Momentaufnahmen im Freien; die grösste Sorte gibt Bilder von 17 Centim. \times 22 Centim. (ohne Blende). Das gleichfalls vortreffliche Euryskop von Voigtländer in Braunschweig ist eine symmetrische Linsencombination; es ist namentlich für grössere Gruppenaufnahmen und Augenblicksbilder geeignet; die Euryskope wurden bis zum Linsendurchmesser von 13 Centim. hergestellt, welches die Bildgrösse von einem Bogen gibt. — Dr. Steinheil hat an seinen Aplanaten eine Verbesserung angebracht, indem er sie durch Aenderung der Glassorte (leichteres Flintglas) lichtstärker machte; ferner ist bei den neueren Instrumenten die Vorderlinse verstellbar. Nähert man die Linsen, so eignet sich das Objectiv zu Aufnahmen von Gruppen, bei welchen die Figuren in Bogen aufgestellt sind; entfernt man sie, so dient es zur Auf-

1) Annal. der Physik 25 S. 655.

2) Annal. der Physik 26 S. 527; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 861.

3) Monatsh. f. Chemie 1885 S. *1.

4) Dingl. polyt. Journ. 258 S. 183 u. 320.

nahme von Häuserfronten oder anderen in einer Ebene befindlichen Gegenständen.

Von combinirten Universalobjectiven oder richtiger Objectiveinsätzen hat sich das Linsensystem von E. Francais in Paris am meisten eingebürgert, nachdem dasselbe von einer technischen Prüfungscommission in Wien und Berlin empfohlen worden war ¹⁾.

Als Augenblicksverschlüsse für sehr kurze Belichtungen wurden sehr viele Constructionen ausgeführt; darunter viele schlechte und unbrauchbare, welche entweder den Apparat erschüttern und unscharfe Bilder geben, oder sonst nicht verlässlich arbeiten. Eder hält am sichersten das bekannte Fallbrett (nach der von Ingenieur Wight in Berlin angegebenen Ausführung mit Metallrahmen, Holzschieber und pneumatischer Auslösung), ferner den Verschluss von Thury und Amey in Genf. Der letztere ist einer der vollendetsten und entspricht allen Anforderungen, weil er ganz ruhig arbeitet, eine Regulirung der Geschwindigkeit von 2 bis 0,005 Sekunden erlaubt und mit vollendeter Technik ausgeführt ist. Der Verschluss wird in der Mitte der Linsen angebracht; daselbst bewegen sich zwei durchlöchernte Platten gegen einander. Eder verbesserte dieses System durch die Einführung von Blenden und Anbringung eines Bajonettverschlusses zum Wechseln der Linsen.

Um rasch hinter einander Augenblicksbilder anfertigen zu können, hatte Marey die photographische Flinte, Enjalbert einen Revolver construiert (vgl. J. 1883. 1132), bei welchem die photographische Platte in kurzen Zeiträumen an dem im Rohre befindlichen Objective vorbeigleitet. Einen ähnlichen Apparat beschrieb Fol in Genf ²⁾. Marion in London, Liesegang in Düsseldorf, Stebbing in Paris bringen Miniatur-Cameras für Maler und Dilettanten in den Handel, welche nur Bildchen von 5 bis 6 Centim. im Gevierte geben; dieselben sind aber sehr scharf und vertragen eine namhafte Vergrößerung. Solche praktische kleine Taschenapparate (sogen. „Künstler-Camera“, „Academy-Camera“ u. s. w.) scheinen viele Freunde zu finden; der Berufsphotograph zieht jedoch grössere Apparate vor.

Die Negativaufnahmen in der Camera geschehen sehr allgemein auf Bromsilber-Gelatineplatten. Das nasse Colodionverfahren wird immer mehr verdrängt. Für sogen. Rapid-Emulsionen arbeitet man mit ammoniakalischen Emulsionen ³⁾. — In England werden namentlich von Warnerke, sowie von Morgan und Kidd grosse Anstrengungen gemacht, „Negativpapier“ an Stelle der mit Gelatine-Emulsion überzogenen Glasplatten einzuführen. Bemerkenswerth ist Warnerke's Patent, nach welchem das Papier auf der Vorder- und Rückseite mit Emulsion überzogen ist; dadurch verringert sich der Einfluss der Struktur des Papiers.

1) Photogr. Corresp. 1883 S. 221.

2) Vgl. Photogr. Corresp. 1884 S. 195; Photogr. Archiv 1884 S. 222.

3) Vgl. Eder: Photographie mit Bromsilbergelatine. Halle 1885 S. 159.

Als Entwickler dient in Oesterreich, Deutschland und Frankreich vorzugsweise der von Eder im Jahre 1879 eingeführte Eisenoxalat-Entwickler, bei welchem man 1 Th. gesättigte Eisenvitriollösung mit 4 Th. gesättigter Kaliumoxalatlösung mischt. In England und Amerika ist mehr der Pyrogallol-Entwickler im Gebrauche. Man arbeitet am liebsten mit Pyrogallol und Soda oder Potasche. Ammoniak wird nur wenig mehr verwendet, weil es übel riecht, bald durch Verdunstung seine Stärke ändert und mit manchen Plattensorten einen grünen Schleier gibt. Allgemein ist jetzt der Zusatz von schwefligsaurem Natron zum Pyro-Entwickler in Gebrauch, welcher bewirkt, dass die Platten grauschwarz statt gelb gefärbt werden.

Ein sehr guter Entwickler für Augenblicksaufnahmen ist der im J. 1883 von Stolze in Berlin angegebene Potaschenentwickler. Die von Eder angewendete Formel hierfür ist die folgende:

A	B
100 Kubikcentim. Wasser	200 Kubikcentim. Wasser
25 Grm. neutrales Natriumsulfit	90 Grm. reines kohlen-saures Kali
10 Grm. Pyrogallol	25 Grm. neutrales Natriumsulfit
3 bis 8 Tropfen Schwefelsäure	

Vor dem Gebrauche mischt man 100 Kubikcentim. Wasser, 3 Kubikcentim. von A und 3 Kubikcentim. von B; je mehr Wasser man zusetzt, desto zarter und weicher entwickeln sich die Bilder. Als Verzögerer bei zu langen Belichtungen setzt man etwas citronensaures Kali oder das energischer wirkende Bromkalium zu.

Auch der Soda-Entwickler, welcher zuerst in Amerika (besonders von Cooper, Newton u. A. empfohlen) Eingang in die Praxis fand, bewährt sich sehr:

A	B
500 Kubikcentim. Wasser	500 Kubikcentim. Wasser
100 Grm. Natriumsulfit	50 Grm. krystallinische Soda
14 Grm. Pyrogallol	
5 bis 10 Tropfen Schwefelsäure	

Man mischt vor dem Gebrauche 20 Th. von A, 20 Th. von B und 20 Th. Wasser.

Die entwickelten Platten werden gut mit Wasser abgespült, meistens durch einige Minuten in ein starkes Alaunbad gelegt, abgespült und dann erst in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (1 : 5) fixirt.

Der von Egli und Spiller (1884) entdeckte Hydroxylamin-Entwickler (salzsaures Hydroxylamin und Aetznatron) findet wegen des hohen Preises dieses Präparates keine Verwendung, obschon er ganz vortreffliche Eigenschaften besitzt. — Eine gute Vorschrift zum Entwickeln von Bromsilber-Gelatine ist:

A) 1 Th. salzsaures Hydroxylamin gelöst, in 15 Th. Alkohol.

B) 1 Th. Aetznatron, gelöst in 8 Th. Wasser.

Vor dem Gebrauche mischt man 60 Th. Wasser, 3 bis 5 Th. A mit 5 Th. B.

Von Eder wurde mit Erfolg das schwefligsaure Ammoniak im Pyrogallol-Entwickler eingeführt und er machte am 5. Mai 1885 in der Wiener Photographischen Gesellschaft Mittheilung über die von ihm entdeckte Eigenschaft der Hydrazine (speciell des Phenylhydrazins) in alka-

lischer Lösung als Entwickler für Lichtbilder auf Brom- und Chlorsilber zu wirken.

Die entwickelten Negative werden, wie erwähnt, in gelöstem unterschweifligsaurem Natron fixirt. Um das Ablösen der Gelatineschicht in den Fixirbädern, welches namentlich im Sommer leicht eintritt, zu verhindern und die Schicht zu festigen, mischt man 1 Th. Fixirnatronlösung (1 : 4) mit $\frac{1}{2}$ bis 2 Th. gesättigter wässeriger Alaunlösung. Die Mischung wird bald trübe unter Ausscheidung von Schwefel und Schwefligsäure, wirkt aber trotzdem zweckentsprechend. Leider werden die Negative auch milchig, was allerdings deren Güte beim Copiren nicht schadet, aber unschön aussieht und die Ursache ist, warum man die gemischten Fixirnatron- und Alaunbäder nur ausnahmsweise im Nothfalle verwendet. Die fixirten Negative werden gewaschen, getrocknet, lackirt und verwendet, oder je nach Bedarf zuvor verstärkt oder abgeschwächt.

Von den Verstärkungsmethoden hat sich die Quecksilberverstärkung behauptet. Ausser den bekannten Methoden mit Quecksilberchlorid erfreut sich insbesondere ein neueres, im J. 1884 von England aus eingeführtes Verfahren einer grossen Beliebtheit: Das fixirte und gewaschene Negativ wird in ein Bad von 2 Th. Quecksilberchlorid, 2 Th. Bromkalium und 100 Th. Wasser gelegt, bis es die nöthige Stärke erlangt hat. Die Farbe des Bildes ist dann weiss und wird durch Waschen mit Wasser und Uebergiessen mit einer Lösung von 1 Th. neutralem schwefligsaurem Natron in 6 bis 8 Th. Wasser geschwärzt¹⁾. Der Vortheil dieses Verfahrens ist, dass man zwischen dem Behandeln mit Quecksilberchlorid und schwefligsaurem Natron nicht sorgfältig zu waschen braucht; ferner ist die verstärkte Platte sehr beständig und verändert sich während des Copirens nicht, welchen Uebelstand häufig andere Methoden der Quecksilberverstärkung zeigen. — Zu dichte Matrizen können abgeschwächt werden. Hierzu eignen sich besonders zwei im J. 1884 vorgeschlagene Methoden: Nach Belitzki legt man die Matrizen in eine Lösung von oxalsaurem Eisenoxydkali²⁾ in unterschweifligsaurer Natronlösung. Ferner entspricht ein Gemisch von unterschweifligsaurem Natron mit rothem Blutlaugensalz (von Farmer vorgeschlagen) sehr gut diesem Zwecke³⁾. — Für stellenweise Abschwächung

1) Es wird zunächst das Silberbild durch das Quecksilberbad in Bromsilber und Quecksilberchlorür übergeführt; schwefligsaures Natron reducirt das Chlorür zu metallischem Quecksilber und schwärzt hierbei das Bild.

2) Das oxalsäure Eisenoxyd-Kali bildet schöne smaragdgrüne Krystalle, welche sich aus altem Oxalat-Entwickler durch Stehen in offenen Gefässen ausscheiden. — Da dieses Salz nicht überall leicht zu erhalten ist, zieht Eder ein Gemisch von Eisenchloridlösung (1 : 8) und neutraler oxalsaurer Kalilösung (1 : 4) vor. Man mischt unmittelbar vor dem Gebrauche beide zu gleichen Theilen und gibt etwas davon in eine starke Lösung von Fixirnatron. In diesem Bade schwächen sich die Matrizen sehr gleichmässig.

3) Rothess Blutlaugensalz führt Silber in Ferrocyan Silber über, welches sich im unterschweifligsauren Natron auflöst.

einzelner zu dichter Stellen an Gelatine-Negativen dient ein einfaches mechanisches Mittel, das Lenhard in Wien (1885) vorschlug und bestens empfohlen werden kann. Man reibt die zu dichten Stellen mit einem in starken Alkohol getauchten Leinwandlappen kräftig ab; der Lappen färbt sich schwarz und das Bild hellt sich auf, ohne dass irgendwie die Zartheit der Zeichnung leiden würde.

In der angewandten Photographie macht sich besonders seit der Einführung der Gelatinetrockenplatten der Vorthail der kürzeren Belichtung bemerklich und es sind zahlreiche vortreffliche Augenblicksbilder zu erwähnen. Es ragen besonders Lugardon sowie Boissonas in Genf, Uhlenhuth in Coburg, David und Scolik in Wien mit Thierbildern, Strassenscenen u. dgl., West in Gosport und Newton in New-York mit Seeschiffen hervor. Am grossartigsten aber und streng wissenschaftlich führten die Augenblicksphotographie aus: Marey in Paris zum Studium der Physiologie der Bewegung, ferner Anschütz in Lissa i. P., welcher Menschen und Thiere in Bewegung, Vögel im Fluge u. dgl. photographirte und in seinen Leistungen unübertroffen dasteht; seine systematischen Reihenbilder von in Bewegung befindlichen Thieren sind mustergültig. Dass es Kayser im J. 1884 gelang, eine Blitzphotographie im grossen Maassstabe zu erhalten, ist bekannt. Daran knüpfen sich zahlreiche Versuche mit der Photographie des elektrischen Funkens. Es gelang ferner endlich am 17. März 1885 Tromholt ein schönes Nordlicht mit einer Exposition von $8\frac{1}{2}$ Minuten zu photographiren, wobei allerdings nur ein schwaches Bild erhalten wurde. C. Ray Wood stellte in seinem Observatorium in Riffell bei Zermatt 150 gelungene Photographien der Corona nach Huggin's Methode her. — Um Himmelskarten (Sternkarten) auf photographischem Wege zu erzeugen, haben Paul und Prosper Henry einen neuen Apparat construirt und schöne Erfolge damit erzielt. In einem der Pariser Akademie vorgelegten Cliché konnte man 5000 Sterne 6. bis 15. Grösse zählen.

Die Photogrammetrie, welche Meisenbach erfand, ist bekanntlich ein sehr gutes Mittel, um eine einfache Darstellung von Bauwerken mittels photographischer Messapparate zu erhalten. Die Methode ist schon seit dem J. 1867 bekannt, allein wegen der erforderlichen hohen Genauigkeit der Instrumente, sowie Vorsicht bei der Arbeit, nicht oft mit Erfolg ausgeübt worden. Der Deutsche Reichstag gewährte nun 10 000 M. zur Förderung der Photogrammetrie. Dadurch und durch die unausgesetzten Bemühungen von Meisenbach, Stolze u. A. scheint ein wichtiger Schritt in der Entwicklung der messenden Photographie gethan, welcher alle Beachtung verdient.

Für Photomikrographie, d. h. Aufnahmen von Gegenständen mittels eines Mikroskopes, werden verschiedene Färbungsmittel vorgeschlagen. Piersol empfiehlt eine schwach ammoniakalische Lösung von Hämatoxylin. Besser soll nach Wiegert die Färbung für photographische Zwecke werden, wenn man die mit Hämatoxylin be-

handelten Präparate in eine Lösung aus 100 Th. Wasser, 1 Th. Borax. $2\frac{1}{2}$ Th. rothem Blutlaugensalz legt. Diese Färbung ähnelt dem Bismarckbraun, liefert aber bessere Unterscheidungen.

Eine eigenartige photographische Methode wurde von Fr. Galton zu physiognomischen und anthropologischen Studien vorgeschlagen. Er nimmt verschiedene Köpfe genau von vorn oder seitlich auf, erzeugt nach den Negativen Diapositive und nimmt mehrere solche Diapositive auf einer Platte auf, so dass sich alle diese Bilder genau decken. Dadurch fallen die Gesichtszüge mehrerer Personen auf dieselbe Stelle, die individuellen Züge verwischen sich und es entsteht ein sogen. Compositionsbild, welches den Racetypus reiner darstellen soll als jedes Einzelbild. In der Photographic News vom 17. April 1885 ist ein solches Bild des jüdischen Typus nach 10 Einzelbildern hergestellt. Thomson wendete dieselbe Methode zum Studium des Typus europäischer und australischer Schädel an.

Eugen Himly versuchte neuerdings, das Gaslicht zur Beleuchtung der Porträtphotographie zu benutzen. Dies hatte allerdings schon Law in England im J. 1880 praktisch durchgeführt, indem er einen Wigham'schen Brenner zu 1250 Kerzen Helligkeit benutzte. Himly versuchte zunächst nur Siemens'sche Regenerativbrenner mit wenig Erfolg. Dagegen gaben verschiedene Reihen von 18 Argandbrennern eine gleichmässige Beleuchtung, während ein Regenerativbrenner von 200 Kerzen das Hauptlicht lieferte; die Belichtungszeit betrug nur 20 Sekunden.

Zur künstlichen Beleuchtung von Kellern, Gräften u. dgl. wendet man neben dem Magnesium noch das bengalische Weissfeuer an. Das letztere wird namentlich in England zu diesem Zwecke benutzt und es wurden mehrmals von Photographen in Unterhaltungsräumen bei Nacht bei bengalischem Weissfeuer Porträte hergestellt. Hierzu dient der gewöhnliche Feuerwerksatz (z. B. 2 bis 4 Th. Salpeter, 2 Th. Schwefelblumen und 1 Th. Schwefelantimon). Der Zündsatz wird in verglasten Laternen mit Schornstein abgebrannt, hinter der Flamme ein Reflector angebracht und das unmittelbar auf die Person fallende Licht mittels einer matt geschliffenen Glasscheibe o. dgl. gemildert. Beachtenswerth und in der Fachliteratur wenig bekannt sind die Aufnahmen in der Adelsbergergrotte von Rottmayer, welcher Phosphor auf einer Unterlage von Salpetermehl anzündete, wobei ein sehr actinisches Licht entsteht. — Die neuerdings gemachten Vorschläge, das von Babo zuerst 1859 untersuchte und später besonders von Sell empfohlene Schwefelkohlenstoff-Stickoxyd-Licht in der photographischen Praxis einzuführen, sind kaum ernst zu nehmen, weil damit die Entwicklung giftiger Dämpfe und bei unvorsichtiger Behandlung Explosionsgefahr verbunden ist. — Dagegen gewinnt die Verwerthung des elektrischen Lichtes zu photographischen Aufnahms- und Copierzwecken immer mehr Ausdehnung. In fast allen grösseren Städten Europas finden sich Nacht-Ateliers für Porträtaufnahmen, nachdem Van der Weyde in London 1878 und

Liebert in Paris den Anfang gemacht hatten. Man benutzt in der Regel eine einzige Bogenlampe von 4000 Kerzen Helligkeit und wirft mittels eines grossen Reflectors (2 Meter Durchmesser) von weissem Papier das Licht auf den aufzunehmenden Gegenstand; das Auffallen von direktem Licht auf den letzteren wird vermieden. Die Belichtungszeit dauert meistens 2mal so lange als im Tageslichte. — Im portugiesischen geographischen Institute zu Lissabon wird das elektrische Licht (System Gramme) sowohl zu Negativaufnahmen, als auch zum Copirprocesse auf Chromgelatine¹⁾ und Asphalt verwendet, ebenso in der grossen heliographischen Reproduktionsanstalt Dujardin's in Paris, sowie in den Werkstätten für Kunstverlag von E. Albert in München. Die Beleuchtungseinrichtung der kartographischen Abtheilung des preussischen Generalstabes in Berlin bedient sich zur Beleuchtung der Karten u. dgl. zweier kleinerer elektrischer Bogenlampen (von Siemens) mit Regulator, welche in parabolischen Reflectoren jede für sich eingestellt sind. Dieselben sind aus starkem Eisenblech, haben eine Oeffnung von 60 Centim., sind innen weiss angestrichen und können auf einem Ständer gehoben und gesenkt werden. Das Licht wirkt direkt aus unmittelbarer Nähe auf das senkrecht aufgehängte Landkartenbild. Auch in der k. k. Staatsdruckerei in Wien werden in ähnlicher Weise Zeichnungen u. dgl. bei elektrischem Licht photographirt.

Die angewandte Photographie hat besonders durch die Einführung der orthochromatischen oder isochromatischen Photographie gewonnen, d. i. die Photographie farbiger Gegenstände in den richtigen Tonverhältnissen. H. W. Vogel entdeckte im J. 1873 die Eigenschaft vieler Farbstoffe, die Farbenempfindlichkeit des Bromsilber u. dgl., für jene Strahlen des Spectrums zu steigern, welche sie absorbiren. Die praktische Verwendung dieses Verhaltens von mit Farbstoffen versetzten Silberverbindungen für die photographische Aufnahme farbiger Gegenstände mittels des Collodionverfahren wurde namentlich durch Ducos du Hauron (1875 und 1878), welcher mit Eosin arbeitete, in die Praxis eingeführt; ferner von H. W. Vogel²⁾, welcher sich desselben Farbstoffes bediente, aber mancherlei Verbesserungen anbrachte, endlich Ives, welcher Bromsilberplatten mit Chlorophyll färbte. Auch E. Albert in München arbeitet nach einem isochromatischen Collodionverfahren. Alle diese Verfahren beruhen darauf, dass ein Bromsalzcollodion mit Eosion stark gefärbt wird, wonach im Silberbade nebst gefärbtem Bromsilber auch das stark gelbempfindliche Eosinsilber entsteht. — Von grösserer praktischer Wichtigkeit wurde die Photographie mit trockenen orthochromatischen Bromsilber-Gelatinplatten. — Attout und Clayton in Frankreich brachten zuerst mit Eosin gefärbte Gelatintrockenplatten zur Wiedergabe farbiger

1) Die Chromgelatineschicht für Heliographie oder Lichtdruck wird 20 bis 40 Minuten lang dem elektrischen Lichte ausgesetzt.

2) H. W. Vogel: Die Photographie farbiger Gegenstände. 1885.

Gegenstände unter dem Namen isochromatische Platten in den Handel. Ihnen folgten H. W. Vogel's Azalinplatten und Eder's orthochromatische Platten. Der letztere Namen wurde für alle jene Platten gebräuchlich, welche eine gesteigerte Empfindlichkeit für Grün, Gelb und Roth zeigen und deshalb die Farben in richtigen Tonverhältnissen wiedergeben. — Ueber die Herstellung von Eosinplatten berichteten Schumann¹⁾, Eder (S. 1061) u. A. Für den Photographen dürfte sich der Bezug käuflicher orthochromatischer Platten empfehlen, weil in den Fabriken das Geheimniss in der richtigen Anpassung der Farbstoffe an die Emulsion und der genauen Ausführung bei unwirksamem Licht besteht, ohne welche ein Gelingen nicht möglich ist. Am einfachsten ist das Baden gewöhnlicher Gelatinetrockenplatten in der Farbstofflösung. Man löst 1 Th. Farbstoff in 3000 bis 5000 Th. Wasser auf und legt die Platte auf 2 bis 3 Minuten ein.

Als Farbstoff, welcher für Grün bis Orange empfindlich macht, eignet sich u. a. ein Gemisch von gleichen Theilen Cyanin und Eosin. Cyanin allein macht stark rothempfindlich, aber etwas zu wenig grünempfindlich. Eosin allein ist gut für Grün und Gelbgrün, weniger für Orange. Jedoch lassen sich auch brauchbare Platten erhalten, wenn man 0,08 bis 0,12 Grm. Eosin, oder Erythrosin oder „Rose bengal“ in 100 Kubikcentim. Wasser löst; die Gelbempfindlichkeit steigt namhaft, wenn man ausserdem 0,5 bis 3 Kubikcentim. Ammoniak zusetzt. Schumann zieht Methylerythrin den anderen Eosinfarben vor: Eder fand es in der That sehr gut. Dieses ist in Alkohol sehr schwer löslich und muss deshalb in Alkohol (1 : 500) warm gelöst und mit dem 20fachen Volumen Wasser verdünnt werden; darin wird die Platte gebadet. Oder man fügt 5 bis 10 Tropfen Methylerythrinlösung (1 : 500) auf 10 Kubikcentim. fertiger Emulsion. — Am besten ist es, die geschmolzene Emulsion selbst mit dem Farbstoffe zu färben. Man fügt auf je 100 Kubikcentim. Emulsion 2 Kubikcentim. einer Lösung des oben erwähnten Farbstoffes (1 : 400). Die orthochromatischen Platten sind bei möglichst stark gedämpftem dunkelrothem Lichte in die Tassen zu legen. Vor den photographischen Gegenstand bringt man ein hellgelbes Spiegelglas an, damit das Blau im Bilde gedämpft wird. Es empfiehlt sich orangefarbiges Collodion herzustellen und damit weisses Spiegelglas in der gewünschten Stärke zu überziehen. Man löst 0,3 Grm. Aurantia, oder Methylorange, gemischt mit Dimethylorange in 25 Kubikcentim. warmem Alkohol und fügt die Lösung zu 75 Kubikcentim. 2procentigem Rohcollodion. Dies gibt eine Schicht, welche gleich einer dunkelgelben Scheibe wirkt. Eine solche Schicht erzielt man mit 0,22 Grm. Aurantia in 100 Kubikcentim. der Mischung. Dieses Collodion trägt man auf feines Spiegelglas auf und schiebt dieses vor das Objectiv. Man setzt dann 3 bis 4mal länger aus als ohne gelbes Glas. Die Entwicklung u. s. w. geschieht wie gewöhnlich; nur deckt man zu Beginn der Ent-

1) Photogr. Wochenbl. 1884 S. 94.

wicklung die Tassen sorgfältig zu und arbeitet bei dunklem rubinrothem Lichte. — Die orthochromatische Photographie wird gegenwärtig schon fast ausschliesslich zur Photographie von Oelgemälden, Teppichen u. dgl. verwendet und namentlich bei vergilbten alten Oelbildern liefert sie überraschende Erfolge, wo die gewöhnlichen photographischen Platten kaum mehr ein sichtbares Bild bringen.

Fensterbilder (Glasdiapositive), Sciopticonbilder, Diapositive für Vergrösserungen sowie Stereoskopbilder werden gegenwärtig mit Vorliebe mittels Chlorsilbergelatine dargestellt. Die Erzeugung der Emulsion so wie die Entwicklung der Bilder ist dieselbe, wie weiter unten bei den Papierbildern mit Chlorsilbergelatine angegeben ist. Daneben werden wohl noch viele Diapositive nach dem Pigmentprocesse (Uebertragung eines Chromgelatin-Bildes) erzeugt; allein die Bilder auf Chlorsilbergelatine sind zarter und von schönerer Farbe, welche von rothvioletten bis blauschwarzen Tönen erhalten werden kann.

Photographisches Copirverfahren auf Chlorsilber-Collodion-Papier. Bilder auf Chlorsilber-Collodion sind feiner und brillanter als auf Albuminpapier. Obernetter in München brachte schon im J. 1868 Copirpapier in den Handel, welches mit Chlorsilber-Collodion überzogen war. Der Process kam allmählich ausser Gebrauch, weil die Erzeugung im Grossen Schwierigkeiten bot und die Bilder allerdings nicht verblassten, jedoch die Collodionschicht bei unvorsichtiger Behandlung vom Papier abbröckelte. Gegenwärtig macht Liesegang in Düsseldorf Anstrengungen, den Process wieder einzuführen; derselbe bringt Chlorcollodion und Silbercollodion in getrennten Flaschen in den Handel, welche beim Vermischen Chlorsilber-Collodion geben. Bekanntlich löst man einerseits Chlormagnesium oder Chlorstrontium und Citronensäure in Collodion, andererseits überschüssiges Silbernitrat in Collodion und mischt beide. Auf den damit überzogenem Papiere werden die Bilder copirt, ohne einen Entwickler zu Hilfe zu nehmen, dann vergoldet und fixirt¹⁾. Die Papierbilder mit Chlorsilber-Collodion benennt man in neuester Zeit „Aristotypien“.

Die photographischen Verfahren zur Herstellung positiver Copien auf Papier haben seit der Einführung des Gelatine-Emulsions-Verfahrens einen Umschlag erlitten. Swan schlug im J. 1880 die Herstellung positiver Copien auf Bromsilbergelatine-Papier (mit Eisenoxalat-Entwicklung) vor. Obschon diese Copien sogar bei Gaslicht mit einer Belichtungszeit von 5 bis 10 Sekunden hergestellt werden können, also an Schnelligkeit der Herstellung nichts zu wünschen übrig lassen, fanden sie doch wenig Anklang. Der Farbenton ist nämlich kalt und grau und vermag nicht neben den Albuminbildern Stand zu halten. — Für Vergrösserungen wird allerdings Bromsilberpapier angewendet, weil man mittels des Sciopticons (Erdöllicht) ohne kostspielige Apparate grosse

1) Vgl. Eder: Ausführliches Handbuch d. Photographie, 1885 Bd. 2 S. 293.

Bilder erzielen kann, welche bei gehöriger Retouche gut wirken. Auch für photographische Registrirapparate in meteorologischen Anstalten wird mit Bromsilbergelatine-Papier gearbeitet, z. B. in Wien seit dem heurigen Jahre. — Weitaus grösseren Anklang fand das Verfahren mit Chlorsilbergelatine-Papier, welches Eder und Pizzighelli im J. 1880 erfanden¹⁾ und dessen Herstellung seitdem in London (Cowan 1883, Warnerke 1885) und Wien (Dr. Just 1885) im grossen Maassstabe betrieben wird. Man benutzt gutes Saxe- oder Rivespapier, welches mittels einer Mischung von Gelatine (30 Grm. gelöst in 500 Kubikcentim. Wasser) mit Chromalaunlösung (2 Kubikcentim. einer Lösung 1 : 15) undurchdringlich für Flüssigkeiten gemacht wird.

Die Chlorsilbergelatine-Emulsion wird nach dem von Eder²⁾ angegebenen Verfahren in folgender Weise hergestellt: Man löst: A) in einer Flasche 14 Grm. Chlornatrium, 25 Grm. Gelatine und 200 Kubikcentim. Wasser, andererseits: B) 30 Grm. Silbernitrat in 50 Kubikcentim. Wasser und: C) 25 Grm. Gelatine in 250 Kubikcentim. Wasser. Hierauf mischt man B und C und fügt dann die Lösung A hinzu. Die Temperatur der Flüssigkeiten kann 30 bis 50° betragen. Nach einigen Minuten giesst man in eine flache Schale, lässt die Gallerte erstarren, zerkleinert und wäscht sie in öfters gewechseltem Wasser. Zusatz von Citronensäure bewirkt die Entstehung sehr hell gefärbter (gelblichen bis röthlichbraunen) Bilder. Die Emulsion wird bei gelinder Wärme flüssig gemacht und über das angefeuchtete, auf eine Glasplatte gespannte Papier aufgegossen und nach dem Erstarren der Emulsion zum Trocknen aufgehängt. Es hält sich viele Monate lang. — Chlorbrom-Emulsionen wurden in ähnlicher Weise wie Chlor-Emulsionen hergestellt und behandelt; sie sind aber empfindlicher als letztere. Wellington gab im J. 1885 eine gute Formel für diesen Process an, wobei Silbernitrat, Chlornatrium, Bromkalium, viel Citronensäure und Gelatine gemischt werden.

Zur Belichtung werden die Emulsions-Papiere mit dem Negativ in den Copirrahmen gespannt und bei Tageslicht 10 bis 30 Sekunden oder bei Gaslicht (0,5 Meter Entfernung) 3 bis 5 Minuten belichtet; man kann auch 3 Centim. Magnesiumband in einer Entfernung von 30 Centim. abbrennen. Just benutzt zur Massenerzeugung einen von Schlotterhoss erfundenen sogen. Exponirautomaten, welcher bei elektrischem Licht oder Tageslicht 400 bis 600 Abzüge in der Stunde liefert³⁾. Die Bilder werden mit schwacher Lösung von Eisenoxalat oder

1) Vgl. Eder und Pizzighelli: Die Photographie mit Chlorsilbergelatine. Wien 1880. — Ferner Eder's Handbuch, 1885 Bd. 3 S. 298.

2) Photogr. Corresp. 1885 S. 374.

3) Vgl. Dr. Just: Der Positivprocess auf Gelatine-Emulsions-Papier. Wien 1885 S. 14; ferner Eder: Ausführliches Handbuch der Photographie, 1885 Bd. 3 S. 277.

Eisencitrat oder Hydrochinon entwickelt. Der Eisenoxalat-Entwickler wird hergestellt durch Mischen gleicher Raumtheile folgender Lösungen: A) 25 Th. neutrales oxalsaures Kali, 1 Th. Bromammonium und 100 Th. Wasser, B) 10 Th. Eisenvitriol, 150 Th. Wasser und etwas Citronensäure, der Eisencitrat-Entwickler durch Mischen von 15 Vol. saurer citronensaurer Ammoniaklösung (25 Grm. Citronensäure, 700 Kubikcentim. Wasser und 16 Kubikcentim. Ammoniak von 0,91 spec. Gew.), 5 Vol. Eisenvitriollösung (1 : 3) und 1 Vol. Kochsalzlösung (1 : 30). Der Eisencitrat-Entwickler gibt wärmere (röthlichbraune) Töne als der Oxalat-Entwickler. — Der Hydrochinon-Entwickler wird dargestellt durch Mischen von 30 Kubikcentim. Wasser, 10 Tropfen alkoholischer Hydrochinonlösung (1 : 20), 5 bis 10 Tropfen wässriger Kaliumcarbonatlösung (1 : 5) und 1 bis 3 Tropfen Kochsalzlösung (1 : 20). — Die Bilder auf Chlorsilbergelatine nehmen eine Färbung im Goldbade besser vor dem Fixiren als nach demselben an. Es kann das bekannte Goldbad mit essigsaurem Natron (wie es auch für Albuminbilder gebräuchlich ist) benutzt werden. Als Fixirmittel dient unterschwefligsaures Natron. Die Copien auf Chlorsilbergelatine-Papier zeigen eine grosse Mannigfaltigkeit der Farbentöne, von hellem Röthlichbraun bis ins reine Schwarz. Dies ist ein grosser Vortheil des Chlorsilberpapiere, aber zugleich die Ursache einer gewisser Unsicherheit; denn nicht nur die Dauer der Entwicklung und die Art derselben, sondern auch die Zeitdauer der Belichtung beeinflussen das Ergebniss. Es bedarf einer grossen Uebung, um hübsch und gleichmässig gefärbte Copien zu erzielen. — Derartige Gelatinebilder erhalten einen hohen Glanz, wenn man sie noch feucht auf eine mit Benzin-Wachslösung abgeriebene und mit Collodion überzogene Glasplatte anpresst und nach dem Trocknen abzieht.

Bei der Herstellung positiver Papierbilder auf Albumin-papier wurde wenig verändert. Die wichtige Frage, ob getrocknetes Hühnereiweiss ohne Schaden für die Erzeugung photographischen Albuminpapiere tauglich ist, scheint noch immer nicht gelöst. — Bei der Verarbeitung der Albuminbilder findet gegenwärtig eine kleine Neuerung Eingang. Bis jetzt wurden zu dunkel copirte Albumindrucke in der Regel bei Seite geworfen, denn das zum Abschwächen empfohlene Cyankalium fand wenig Anklang. Das Farmer'sche Gemisch von rothem Blutlaugensalz und Fixirnatron leistet in diesem Falle gute Dienste. Es wirkt gleichmässig und ändert den Ton der vergoldeten Bilder nicht im Geringsten. Das Bad wird hergestellt durch Lösen von 20 Grm. Fixirnatron und 0,1 bis 1 Grm. rothem Blutlaugensalz in 100 Kubikcentim. Wasser. — Auch neue Fixirmittel für Papierbilder wurden versucht: Liesegang fand, dass Salmiaklösung auf Chlorsilberpapier (nicht aber auf Albuminpapier) sowie auf Chlorsilbercollodion fixirend wirkt; Abney machte dieselbe Angabe für schwefligsaures Natron. Jedoch dürften diese Mittel kaum jemals das unterschwefligsaure Natron verdrängen, welches ein viel grösseres Auflösungsvermögen für Chlorsilber besitzt.

In England und Frankreich werden immer mehr und mehr die photographisch-chemischen Arbeiten den Fabriken überlassen. Dies gilt nicht nur von der Erzeugung der Bromsilber-Trockenplatten für Negativaufnahmen, sondern auch von Albuminpapier. Nicht nur Liebhaber, sondern auch viele Fachphotographen bedienen sich der haltbaren gesilberten Albuminpapiere, sog. Dauerpapier, Preservative sensitized Paper oder Papier albuminé sensible. — Die gewöhnliche alte Methode, dem Positiv-Silberbade reichlich Citronensäure zuzusetzen, wird noch immer ausgeübt. — Dauerhafteres gesilbertes Papier wird nach Abney hergestellt durch Waschen des wie gewöhnlich auf einer Silbernitratlösung gesilberten Albuminpapieres mit Wasser und darauf folgendes Schwimmen desselben mit der Rückseite auf einer Lösung von salpetrigsaurem Kali (1:24), wonach man es trocknet. Warnerke u. A. ziehen dieses Verfahren den anderen bisher bekannten vor.

Die Lichtpauserei beschränkt sich grösstentheils noch auf die Herstellung von Blaudrucken (Cyanotypien). Während von Ingenieuren meistens das leicht auszuführende ältere Verfahren geübt wird, welches weisse Linien auf blauem Grunde gibt, arbeiten photographische Anstalten nach dem bekannten Pellet'schen Verfahren, bei welchem der Grund weiss und die Zeichnung blau ist (J. 1881. 894). Wegen unsicherer Haltbarkeit wurden solche Pausen oft von Aemtern zurückgewiesen. Hornig und Eder setzten nun eine Pellet'sche Cyanotypie durch 2 Jahre zwischen einem Fenster dem Lichte und wechselnden Temperatur und Feuchtigkeit aus, ohne dass die blauen Linien irgendwie verblasst waren; deshalb müssen derartige Blaudrucke als haltbar erklärt werden.

Die Photoxylographie wird häufig benutzt. Man erzeugt ein photographisches Bild auf dem Holzblocke und benutzt dieses als Vorlage für den Schnitt. Ives gibt ein Verfahren hierfür an, nach welchem er Hunderte von Photographien für Holzschneider auf Holz übertrug. Man bringt einige Tropfen dickes, mit etwas Salmiak versetztes Eiweiss auf den Holzblock und stäubt dann trockenes gepulvertes Bleiweiss darauf. Mit dem Ballen der Hand verreibt man die Schicht fein, während man den Stock dreht, so dass zuletzt die Oberfläche fast trocken ist. Wenn der Ueberzug trocken ist, wird er vollkommen polirt und durch 2 Minuten mit einer Lösung von Silbernitrat (1:8) übergossen. Der Ueberschuss wird weggewischt, getrocknet, durch 20 Minuten über wässerigem Ammoniak geräuchert und unter dem Negativ copirt. Man wäscht nicht länger als 30 Sekunden und vergoldet und fixirt zugleich in Fixirnatronlösung (1:6), welche etwas Soda und Chlorgold enthält.

An Stelle des Holzschnittes werden ausserordentlich häufig Photozinkotypien verwendet. Die Wiedergabe von Strichzeichnungen geschieht leicht und sicher nach den bekannten Methoden der photographischen Zinkätzung, welche keinerlei Schwierigkeiten bietet, sobald nicht Halbtöne wiederzugeben sind. Zur Herstellung von Photozinkotypien findet der Uebertragungsprocess mittels Chromgelatine- oder Chrom-

Eiweisspapier nach der bekannten Umdruckmethode statt. — Mehrere grosse Anstalten arbeiten jedoch mit der Asphaltmethode, welche grössere Schärfe der feinen Linien gibt, und in der Herstellung der Asphaltlösungen wurden in der neuesten Zeit namhafte Fortschritte erzielt. Als Ausgangspunkt dient die Angabe von Niepce (1854), dass Asphaltfirniss durch mehrstündiges „Vorbelichten“ empfindlicher wird; ferner liegt die Untersuchung über die natürlichen Asphalte von R. Kayser (1879) zu Grunde. Man kann aus Asphalt 3 Bestandtheile erhalten: in Alkohol unlösliche Theile, in Aether lösliche und in Aether unlösliche Theile, welche letzteren die lichtempfindlichsten sind. Knetet man Asphaltpulver mit Aether aus, so ist der Rückstand wesentlich lichtempfindlicher. Man kann auch den Asphalt in Chloroform auflösen und dann mit Aether ausfällen, wobei der empfindlichere Theil zu Boden fällt. — Husnik löst den Asphalt in rectificirtem Terpentinöl zu einer dicken Flüssigkeit, was mehrere Tage dauert. Hierauf wird unter Umrühren das 3 bis 4fache Volumen Aether zugesetzt; es scheidet sich ein teigartiger Niederschlag aus, welchen man nach 24 Stunden mit Aether wäscht und trocknet. Der trockene Asphalt wird in wasserfreiem reinem Benzol gelöst und mit 1,5 Proc. venetianischem Terpentin versetzt, um die Schicht geschmeidiger zu machen. Die Zinkplatten werden mit einer dünnen Asphaltschicht überzogen, in der Sonne 10 bis 60 Minuten unter einer Zeichnung belichtet. Zur Entwicklung dient Terpentinöl. Ist das Bild entwickelt, so übergiesst man ohne Zaudern mit Benzin, lässt rasch ablaufen und wäscht mit Wasser. Die getrocknete Zinkplatte wird wie gewöhnlich geätzt. — Brown stellt Zinkätzungen nach Zeichnungen u. dgl. mittels einer Chrom-Gummischicht her. Nach der Belichtung wird dieselbe mit Asphaltfirniss überzogen und mit „Weingeist“ (wohl besser Alkohol haltigem Wasser) entwickelt. Hierauf wird geätzt, was unter dem Schutze des Asphaltes sicher gelingen soll.

Louis de Roux stellt seine sog. „Photogravure“ nach Art der Stereotypplatten her. Er erzeugt mittels des Pigmentprocesses ein Reliefbild auf einer Kupferplatte und giesst folgende Legirung (sogen. „Coelator“) darüber, bestehend aus 10 Th. Quecksilber, 1 Th. Blei, 12 Th. Zinn und 70 Th. sogen. Metall d'Arcet. — Die Herstellung von Photozinkotypien in Halbton, welche in der Buchdruckpresse gedruckt werden können, ist von grösster Bedeutung für die Herstellung von Textabbildungen. Es soll hier etwas näher darauf eingegangen werden, da über die Herstellungsart noch vielfach unklare Ansichten herrschen. Die Idee, photographische Hochdruckplatten dadurch herzustellen, dass man ein Bild in Striche und Punkte zerlegt, ist alt; man beabsichtigt hierbei an den tiefen Schwärzen die Punkte zu Flächen zusammentreten zu lassen, während in den Halbschatten die schwarzen Punkte durch weisse Linien getrennt sind. Die Bildfläche besteht gleichsam aus Schraffen oder einem Korn, welches durch seine mehr oder weniger dichte Anordnung die Halbtöne darstellt, ohne dass in Wirklichkeit eigentliche Halbtöne (wie sie der Lichtdruck liefert) vorhanden sind. — Es ist in Ver-

gessenheit gerathen, dass Talbot der Erste war, welcher im J. 1852 bei der Herstellung seiner heliographischen Druckplatten die mit Asphalt überzogene Platte mit schwarzer Gaze bedeckte und so beim Copiren das Bild des Gegenstandes zugleich mit einem zarten Netze erhielt, welches den dunkleren Räumen eine Schattirung gab; er bekam auf sein Verfahren ein englisches Patent. Diese „Netzmethode“ wurde später in allen Arten verändert und ist der Ausgangspunkt einer Reihe neuer Verfahren geworden. Ein dem Talbot'schen Verfahren ganz ähnliches liess sich Egloffstein 1865 und Leggo 1871 in England patentiren; die Leggotypie, bei welcher das Negativ mit einem Netzhäutchen copirt und auf Zink übertragen wurde, diente zu Illustrationsbeilagen für den Daily Graphic 1873. Bei einem anderen Verfahren, welches Helio-Engraving oder Photo-Engraving genannt wurde und seit 1873 in Amerika ausgeübt wird, sollen die Gitter schon bei der Originalaufnahme vor die Negativplatte gebracht werden.

Auch M. Jaffé in Wien stellte schon i. J. 1877 nach einer selbstständig gefundenen Methode, welche der zuletzt erwähnten ähnlich ist, Zinkotypie in Halbton in der Buchdruckpresse her (sog. Jaffétypie). Als Netze zu diesem Verfahren wurden Seiden- oder Drahtgewebe mit wenig Erfolge versucht. Besser ist die Herstellung eines gezeichneten Netzes von sich kreuzenden Linien oder anderer regelmässiger Schraffirungen auf Papier, wonach man in der photographischen Camera ein Collodionbild erzeugt und entweder das am Glase befindliche Netzbild benutzt oder das Collodionhäutchen ablöst und als „Netzhäutchen“ verwendet. Dieses wird nun entweder zwischen das wiederzugebende Bildnegativ und das mit chromsaurem Kalium empfindlich gemachte Uebertragungspapier (bezieht auf die mit Asphalt bedeckte Zinkplatte) gelegt und copirt. Es entsteht ein durch Netzlinien unterbrochenes Bild, welches als Zinkätzung in der Buchdruckerpresse gedruckt werden kann. Bei diesem Verfahren wird das Bild leicht unscharf, weil das dazwischen gelegte Netzhäutchen die Berührung zwischen dem Negativ und der empfindlichen Schicht hindert. — Nach einem anderen Vorgange spannt man das Netzhäutchen mit dem Bildnegativ zusammen und erzeugt danach ein Glasdiapositiv, in welchem nun Korn und Bild auf einer Platte vereinigt sind. Nach demselben wird durch nochmaliges Copiren ein Negativ hergestellt, welches gleichfalls gekörnt ist. Umdrucke nach einem gekörnten Negativ sind schärfer als solche, bei welchem ein Netzhäutchen zwischen Negativ und Umdruckpapier während des Copirens eingeschoben sind; jedoch ist das Verfahren umständlich. — Ein drittes Verfahren besteht in der Herstellung netzartig unterbrochener Negative bei einmaliger Aufnahme in der Camera nach der Natur. Man bedient sich einer Bromsilber-Trockenplatte und presst während der Belichtung in der Camera ein Netzhäutchen vor dieselbe. Demzufolge entsteht ein Negativ, in welchem die Schwärzen durch Punkte getrennt erscheinen.

Sehr grosse Erfolge erzielte Meisenbach in München mit seiner Autotypie, wobei die Mängel der Unregelmässigkeiten an Netzen da-

durch beseitigt wurden, dass er (D. R. P. Nr. 22 444) in ein photographisches Bild eine parallel schraffierte durchsichtige Lineaturplatte eincopirte, welche während der Belichtung gedreht wurde, wobei dann am Bilde gekreuzte Linien hervorgebracht wurden. Anfangs wurde nach dem soeben beschriebenen Verfahren mit Herstellung eines Diapositives und hiernach copirtem Negativ gearbeitet. Jedoch arbeitet man gegenwärtig nicht mehr mit dieser dreifachen photographischen Uebertragung, sondern stellt die netzartig gekörnten Negative durch eine einzige photographische Aufnahme unmittelbar nach dem Originale her.

Nach J. S c h e n k e n h o f e r in Hamburg (D. R. P. Nr. 32 978) wird Papier, welches mit einer Lösung von Jod in Jodkaliumlösung getränkt ist — sogen. Schieferpapier — mit einer Lösung von Natriumthiosulfat beschrieben, bezeichnet oder bedruckt; die so in Weiss auf grauem Papier erhaltene Zeichnung dient als Negativ zur Erzeugung von Lichtpausen.

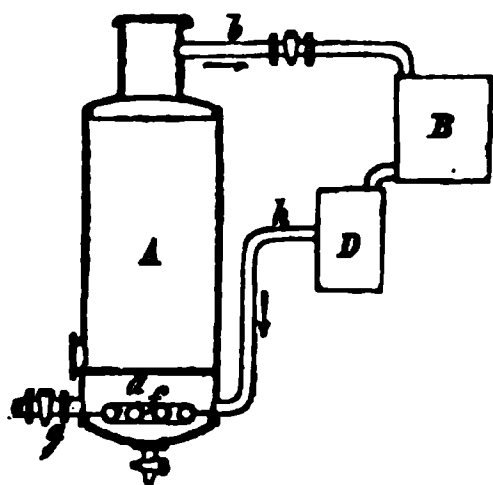
VII. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

Knochenverarbeitung.

F. Seltsam in Forchheim (Oesterr. P. Kl. 23 v. 7. Febr. 1885) will die Knochen vor der Entfettung dadurch trocknen, dass er über dieselben in einem geschlossenen Apparate die Dämpfe von Benzin, Braunkohlentheeröl, Amylalkohol o. dgl. leitet, welche das Wasser mit sich fortführen sollen. Die zu entfettenden Knochen werden ohne vorherige Zerkleinerung in den mit Siebboden *a* (Fig. 306) versehenen Apparat *A* gebracht,

Fig. 306.



welchem durch ein Rohr *g* das erforderliche, durch die Dampfschlange *f* erhitzte Lösungsmittel zugeführt wird. Die gebildeten Dämpfe verdichten sich zum Theile an den unteren Schichten der Knochen, erwärmen dieselben und lösen gleichzeitig das Fett. Diese Erwärmung steigert sich nach und nach, bis die Knochen die Dampftemperatur des Lösungsmittels annehmen. Nunmehr beginnt der eigentliche Trocknungsprocess.

Die Dämpfe streichen jetzt frei durch die Knochen hindurch und ihr Bestreben, sich mit Wasserdampf zu sättigen, führt in einem der Temperatur dieser Gase entsprechenden Grade das Verdampfen des in den Knochen enthaltenen Wassers herbei. Die auf diese Weise mit Wasserdampf gesättigten Benzin- oder sonstigen Entfettungsgase entweichen durch das Rohr *b* nach dem Kühler *B*, woselbst eine Verflüssigung des Wasserdampfes und der dampfförmigen Lösungsmittel eintritt, welche sich in dem Behälter *D* sammeln. Das specifisch leichtere Lösungsmittel wird durch das Rohr *h* zu dem Extraktionskessel *A* zurückgeführt. Ist so sämtliches Wasser aus den Knochen beseitigt, womit in der Regel auch die Entfettung beendet ist, so wird in bekannter Weise durch gespannten Dampf das den Knochen noch anhaftende Lösungsmittel entfernt.

Die so behandelten Knochen sollen völlig entfettet, trocken und geruchlos sein, sich leicht zerkleinern lassen und guten Leim geben.

W. Büttner in Gummersbach (*D. R. P. Nr. 31 657 und 32 689) hält es bei seinem Apparate zum Entfetten von Wolle und Knochen für wesentlich, das flüssige Entfettungsmittel von oben einzuführen und die Dämpfe unten abzusaugen ¹⁾. — Nach einem anderen Vorschlage (*D. R. P. Nr. 32 955) wird der Behälter *A* (Fig. 307) mit Knochen gefüllt, dann durch Hahn *c* Dampf in den Mantel *k* und in die Röhren *e* eingelassen, wobei die bei der Erwärmung der Knochen sich bildende feuchte Luft durch das Dampfstrahlgebläse *y* bei *o* ausgesaugt wird. Sind nun Wasser und feuchte Luft aus den Knochen ausgetrieben, so werden Hahn *q* zum Rohre *n*, Hahn *d* zum Rohre *i* und Hahn *d*₁ nach Rohr *u* geöffnet und durch das Wasserstrahlgebläse *x* die noch rückständige Luft aus dem Kessel *A* und aus den Knochen so lange ausgesaugt, bis eine genügende Luftverdünnung im Kessel erzeugt ist, wonach der Hahn *q* wieder geschlossen wird. Durch Öffnen des Hahnes *g* steigt das im Raume *t* des Behälters *B* befindliche Lösungsmittel im Rohre *f* hoch, dringt in die nach unten durchlochte Schlange *v* in den Kessel *A* ein, fällt in Regenform auf die luftleeren, trockenen und heissen Knochen und dringt in dieselben ein, bis diese gesättigt sind; sodann wird der Rest der Lösungsmittel durch Rohr *f*₁ in den Behälter *O* eingelassen und dort verdampft. Nun werden die Dämpfe des Lösungsmittels mit Hilfe des Wasserstrahlgebläses *x* von oben nach unten durch den Kessel *A*, durch Rohr *n*, Hahn *q*, Hahn *d* und Rohr *i* gesaugt, auf ihrem Wege von *x* bis zum Behälter *B* von dem Betriebswasser des Wasserstrahlgebläses verflüssigt und mit dem Betriebswasser in dem Raume *r* des Behälters *B* gesammelt. Das Wasser fliesst zum grössten Theile durch Rohr *l* ab, während das Benzin durch Rohr *p* in den Raum *s* fliesst. Das nach dem Raume *s* etwa übergerissene Wasser fliesst wieder durch das in letzterem angebrachte Rohr *l* ab, während das reine Benzin nach dem Raume *t* abfliesst, um nach Bildung der Luftverdünnung in die Schlange *v* und den Behälter *O* zu steigen. Ist so die Entfettung beendet, so wird das Lösungsmittel durch Einlassen von Dampf in den Raum *k* auf die vorhin

Fig. 307.

1) Dingl. polyt. Journ. 257 S. *25.

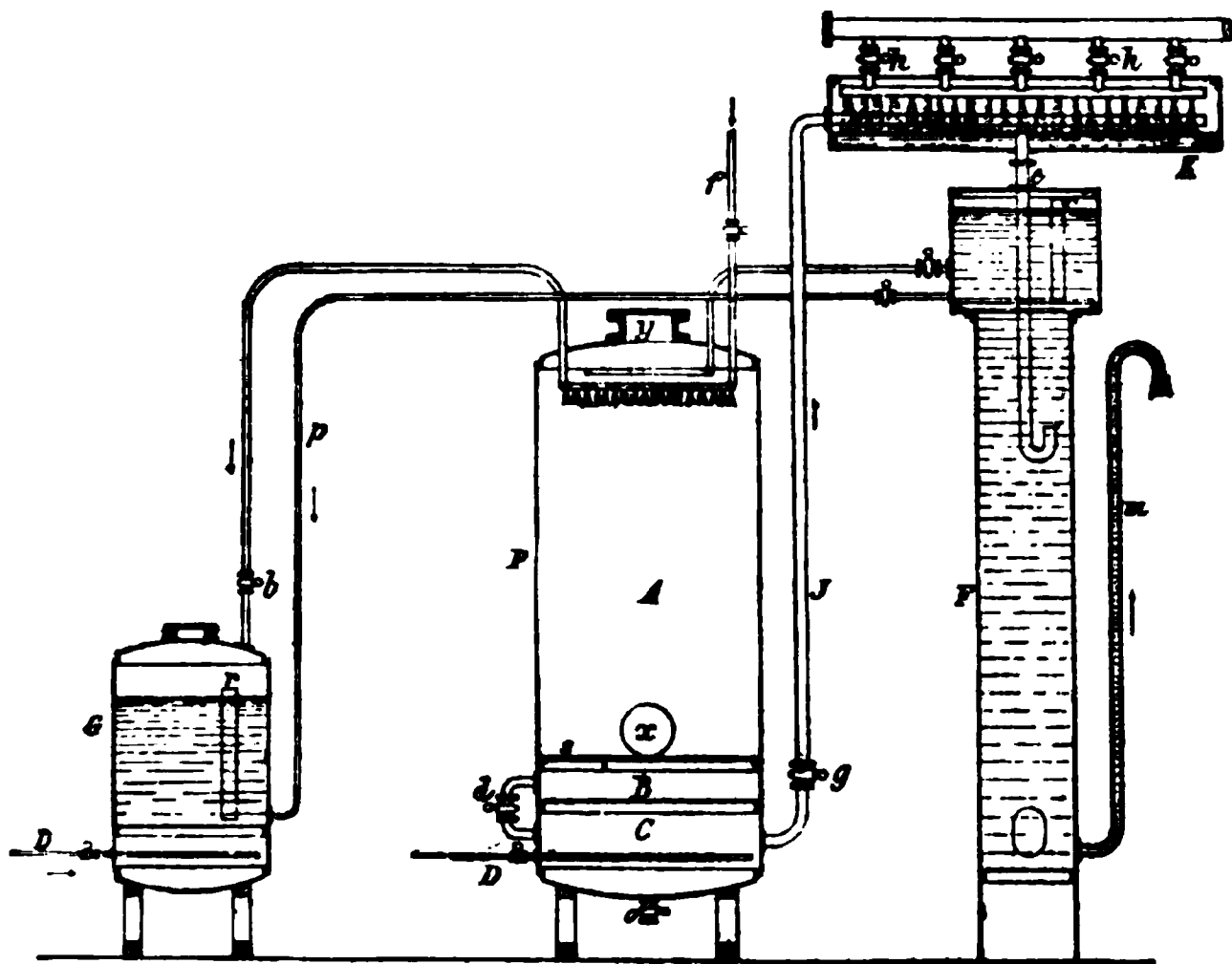
beschriebene Weise ausgetrieben und im Raume t des Behälters B gesammelt, um von neuem verwendet zu werden. Nun wird im Raume V unterhalb des Senkbodens N durch Oeffnen des Hahnes q zum Rohre m mittels des Wasserstrahlgebläses x eine Luftverdünnung erzeugt, das auf der Filtrirschicht des Senkbodens befindliche Fett durchgesaugt und das reine Fett bei b abgelassen.

Zur Entleimung der Knochen wird durch Hahn a und Schlange v Wasser eingelassen und gedämpft, bis sich der Leim gelöst hat. Nun werden Hahn q zum Rohre m und i , Hahn d , Strahlgebläse x und Hahn d_1 nach u geöffnet und der Dampf durch Rohr u abgelassen. Hierdurch entsteht eine starke Strömung der Dämpfe von oben nach unten durch den Kessel A , welche den gelösten Leim gewaltsam nach unten und durch die Filtrirschicht mitreisst, wodurch derselbe von Schmutz und Knochentheilen zugleich gereinigt wird. Ist dies einige Mal wiederholt, so sind die Knochen entleimt und es kann mit dem Eindicken des Leimes und gleichzeitiger Trocknung der Knochen im Kessel A begonnen werden. Zu diesem Zwecke wird der Raum k mit gespanntem Dampf erwärmt, so dass der Leim im Raume V zu sieden anfängt. Damit nun aber die Temperatur im Kessel A nicht zu hoch wird, werden das Wasserstrahlgebläse x und das Dampfstrahlgebläse y in Thätigkeit gesetzt, so dass diese beiden Apparate das aus dem Leime und aus den Knochen verdunstete Wasser durch die Hähne w_1 , q und die Röhren n , m bei o absaugt, bis der Leim vollständig eingedickt ist; sodann wird der Leim abgelassen und die Knochen werden noch kurze Zeit ausgedunstet und getrocknet, bis auch die letzte Feuchtigkeit aus den Knochen ausgetrieben ist.

L. und C. Steinmüller in Gummersbach (*D. R. P. Nr. 31 238 u. 31 465) legen bei ihrem Apparate zum Entfetten von Knochen u. dgl. das Hauptgewicht darauf, dass die Benzindämpfe von oben eintreten, wie dies auch Büttner vorgeschlagen hat. Die Abtheilung A (Fig. 308) des Behälters P mit Siebboden s wird durch die dicht verschliessbare Oeffnung y mit den zu entfettenden Stoffen gefüllt und alle Hähne mit Ausnahme von b und d geschlossen. Die im Gefässe G mittels Dampfrohr D entwickelten Benzindämpfe treten dann oben in das Gefäss A und führen das gelöste Fett nach unten in die Abtheilung B , von wo sie durch den Hahn d nach C abfliessen. Während die Benzindämpfe von hier aus durch das Rohr J , nachdem der Hahn g geöffnet ist, in den Kühler K aufsteigen, scheiden sich die aufgelösten Fettbestandtheile ab, welche alsdann durch den Ablasshahn o aus dem Raume C entnommen werden können. Die Dämpfe werden in dem Kühlapparate K durch Spritzwasser, welches man je nach Bedarf durch Hähne h einführt, verdichtet. Die durch das Rohr e in das Gefäss F abgelaufenen Flüssigkeiten trennen sich hier, so dass das Wasser durch das Rohr m abfließt, das Benzin sich aber oben sammelt. Je nach der durch eine Glasplatte r ersichtlichen Höhe des Benzins im Verdampfungsgefässe G lässt man durch das Rohr p von dem Sammelgefässe H' nach Bedarf Benzin ein-

laufen. Nachdem das Fett vollständig den Knochen entzogen worden ist, öffnet man die Hähne *a*, *d* und *g* und leitet durch das Rohr *f* von oben frischen Dampf durch die Räume *A*, *B* und *C* des Behälters *P* und den Condensator *K*, wodurch das etwa noch in den Knochen oder in den Ab-

Fig. 308.



theilungen *B* und *C* enthaltene Benzin verdampft, ausgetrieben und in das Sammelgefäß *F* gebracht wird. Die entfetteten Stoffe werden aus dem Behälter *P* durch die Oeffnung *x* entfernt ¹⁾.

Nach Th. Berliner in Ohlau, Schlesien (D. R. P. Nr. 30 565) werden die für die Leimfabrikation bestimmten Knochen auf eine bewegte Unterlage gebracht, so dass die Knochen gegen einander gerieben und geschleudert werden. Dadurch sollen sich die anhaftenden Schmutztheile und die sich in den obersten Schichten der Knochen befindlichen, von Schmutz o. dgl. durchtränkten und durch Fäulniss schlecht gewordenen Theilchen auf mechanischem Wege abschlagen. Die nach diesem Verfahren gereinigten Knochen erscheinen wie abpolirt und geben ein für die Leimfabrikation besonders geeignetes Produkt. Als zweckmässig hat sich eine drehbare, am Mantel mit Oeffnungen versehene und an den Enden abgeschlossene Trommel gezeigt. Das zu verarbeitende Knochenmaterial muss gut entfettet und auf künstlichem Wege gut getrocknet sein. Es wird ungefähr 1 bis 3 Stunden bearbeitet.

Entleimtes Knochenmehlpulver aus der Abdeckerei von Lyon hatte nach Baroulier ²⁾ folgende Zusammensetzung:

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 148 S. *275; 257 S. *191.

2) Annal. des Mines 7 S. 162.

Wasser	10,00	13,00
Kieselsäure und Silicate	3,55	5,00
Phosphorsaures Calcium	37,10	36,10
Kohlensaures Calcium	23,15	29,70
Kohlensaures Magnesium	2,30	1,40
Schwefelsaures Calcium	Spur	Spur
Organisches	23,90	14,80

Nach Versuchen von Fittbogen ¹⁾ nimmt der Stickstoffgehalt der käuflichen Knochenmehle in Folge der Entleimung ab, der Phosphorgehalt steigt. Die im J. 1884 in der Versuchsstation Dahme untersuchten 45 Proben können in 3 Gruppen gebracht werden. Die erste Gruppe „Knochenmehle von normaler Zusammensetzung“ umfasst nur 13 Proben oder 0,29 der Gesamtmenge. In dieser Gruppe beträgt der mittlere Stickstoffgehalt 4,25 Proc., der mittlere Phosphorsäuregehalt 21,09 Proc. Am zahlreichsten vertreten sind die zur zweiten Gruppe gehörigen Proben. Es sind ihrer 26 oder 0,577 der Gesamtmenge; sie enthielten im Durchschnitte 3,21 Proc. Stickstoff und 22,21 Proc. Phosphorsäure. Die dritte Gruppe endlich wird gebildet von gründlichst entleimten Knochenmehlen. Hiervon gelangten 6 Proben, entsprechend 0,133 der Gesamtmenge, an die Station; ihr mittlerer Stickstoffgehalt berechnet sich zu 1,37 Proc., ihr mittlerer Phosphorsäuregehalt zu 32,24 Proc. Kostet 1 Kilogr. Stickstoff 1,80 M., so wird 1 Kilogr. Phosphorsäure mit 60 Pf. berechnet. So viel ist aber die Phosphorsäure entleimter Knochenmehle nicht werth, da sie in der Schnelligkeit der Wirkung von der viel billigeren gemahlenen Schlacke des basischen Processes übertroffen wird.

A. Schneider in Magdeburg (*D. R. P. Nr. 29 048) hält die Anbringung eines Brüdenabzugsrohres in Knochenkohlen-Glühöfen für vortheilhaft, um die gebildeten Gase überall abziehen zu

Fig. 309.

Fig. 310.



können. Auf einen massiven gusseisernen, im eigentlichen Glühraume hängenden Kolben *a* (Fig. 309 und 310), welcher durch ein gelochtes Gasrohr *b* getragen wird, setzen sich die kleinen kegelförmigen Hülsen *c* auf; dieselben sind nach innen mit drei kleinen Rippen versehen, welche sowohl zur Führung am Gasrohre, als auch zum Durchlasse der sich entwickelnden Dämpfe und Gase dienen. Die Hülsen *c* verhindern zugleich durch ihre Form, welche ein Uebergreifen der

oberen über die untere Hülse gestattet, ein Verstopfen durch nachrutschende Kohle für die ringförmigen Querschnitte der Hülsen und der

¹⁾ Hannoversche landwirthschaftl. Zeit. 1885 S. 795.

Abzugslöcher im Gasrohre, während Arme *d* die Vorrichtung in bestimmter Entfernung von den Wandungen des Glührohres halten.

Bei dem Rahmenabzug für Knochenkohleglühöfen von W. Huch in Hannover (D. R. P. Nr. 31 611) ist jeder der Becher *B* (Fig. 311) durch eine Scheidewand in zwei Hälften getheilt, ohne Boden. Durch Verschiebung des Parallelogramms *a* bis *d* nach rechts oder links stellt sich die eine oder die andere Abtheilung jedes Bechers senkrecht unter seine Cylinder-

Fig. 311.

öffnung. Den Boden der jeweilig in dieser Stellung befindlichen Abtheilung eines Bechers bildet die feststehende Platte *V*, und ist, in kurzem Abstände von der Unterkante desselben befestigt, in unverrückbarer Stellung. Füllt man die Cylinder *C* in der gewöhnlichen Weise mit Kohle, so werden sich in der gezeichneten Stellung der Messbecher deren Abthei-

lungen 1 zunächst mitfüllen, indem die Platte *V* das Durchfallen des Füllmaterials hindert. Die so gefüllte Becherabtheilung verstopft ihrerseits auch die Trichteröffnungen *T* durch die Kohle selbst. In dieser Ruhestellung verharrt die ganze Einrichtung so lange, bis der Zeitpunkt gekommen ist, wo Kohle abgezogen werden muss. Durch einen kurzen Zug verschiebt man jetzt das Parallelogramm und dadurch sämtliche Becher. Die gefüllten Abtheilungen derselben (1) verlassen damit die Füllöffnungen *T* und die Verschlussplatte *V* und entleeren sich. Währenddessen begeben sich die Abtheilungen 2 unter die Füllöffnungen *T* und über die Verschlussplatten *V* und füllen sich. Die Umstellung des Parallelogramms nach links entleert die Abtheilungen 2 und füllt 1 wie im ersten Zustande. So vollzieht sich durch je eine Umstellung des Parallelogramms nach rechts oder nach links eine Messung durch Füllung und Entleerung sich gleich bleibender Messgefäße von bestimmtem Volumen, unabhängig von der Geschwindigkeit des Riesels aus den Öffnungen.

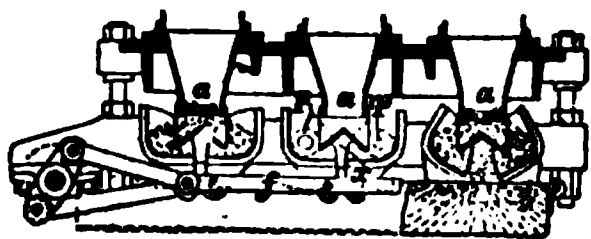
Einen entsprechenden Abzugsapparat gibt die C. Braunschweigische Maschinenbau-Anstalt (*D. R. P. Nr. 28 597). Unter den Ausmündungen der Kühlrohre an Knochenkohlen-Glühöfen liegen verstellbare Sättel *x* (Fig. 312 S. 1082), welche das Durchfallen der Knochenkohle verhindern. Die Absperrung in seitlicher Richtung geschieht durch drehbare, parallel zu den Sätteln *x* gelagerte Rinnen *p*, deren Schenkel eine solche Länge besitzen, dass sich die Knochenkohle

bei der Ruhestellung der Rinnen in denselben staut. Sobald diese Rinnen durch die Gelenkstangen *f* gedreht werden, beginnen die Kühlrohre sich zu entleeren.

A. Zwillinger in Wien (*D. R. P. Nr. 29 888) macht weitere Vorschläge zum Verkohlen mit überhitztem Dampf (vgl. J. 1884. 1166) ¹⁾.

Wenn man nach P. Degener in Berlin und J. Lach in Magdeburg (D. R. P. Nr. 31 358) frisch ausgeglühte Knochenkohle mit so viel Wasser befeuchtet, als sie eben zu absorbiren im Stande ist, und nun

Fig. 312.



längere Zeit an der Luft und am Licht liegen lässt, so bilden sich unter dem Einflusse des letzteren und durch die Verdunstung des Wassers von der höchst porösen Masse in ganz kurzer Zeit, schon nach 2 bis 3 Minuten, nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd. Die so be-

handelte Kohle soll ein ausserordentliches Reinigungsvermögen zeigen, so dass man mit geringeren Mengen eine bessere Wirkung erzielt als bisher. — Die Reinigung gebrauchter Kohle kann man einerseits selbstthätig durch Lagern am Lichte in feuchtem Zustande, andererseits auf gewöhnliche Weise vollziehen, in welcher letzterem Falle aber dieselbe deshalb leichter vor sich gehen wird, weil die absorbirten Substanzen vermöge des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes schon hoch oxydirt sind. Für die Zwecke der Praxis empfiehlt sich eine 48 Stunden dauernde Belichtung in 6 bis 8 Centimeter hoher Schicht unter öfterem Besprengen und Umschicken. Wenn man an Stelle von Wasser zur Besprengung von Knochenkohle und ähnlichen Substanzen (auch Koks) alkalische Flüssigkeiten (besonders Kalkmilch) verwendet, so entstehen anstatt Wasserstoffsuperoxyd die Superoxyde der Alkalien bezieh. Erdalkalien. Durch blosse Belichtung der Kohle an der Luft soll ausser Wasserstoffsuperoxyd Ozon entstehen.

Fette und Glycerin.

Nach Versuchen von Wilm ²⁾ bringt man zur Fettbestimmung von Oelkuchen u. dgl. 5 Grm. der getrockneten Probe in einer aus Filtrirpapier geklebten Hülse in den Soxhlet'schen Apparat und hält das Wasserbad auf etwa 65°, so dass der Aether etwa alle 4 Minuten überhebt. Die Ausziehung des Fettes ist dann in 2 Stunden beendet; doch ist es erforderlich, dass das käufliche Palmkernmehl zuvor möglichst fein gepulvert wird.

S. Pickering ³⁾ bringt zur Fettbestimmung in Futterkuchen die Probe mit etwa 50 Kubikcentim. Aether in eine gut ver-

1) Dingl. polyt. Journ. 256 S. *34.

2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 32 S. 1.

3) Chemic. News 51 S. 181.

schlossene Flasche, legt diese 15 bis 30 Minuten in siedendes Wasser, giesst den Aether in eine tarirte Flasche, wäscht den Rückstand mit etwas Aether nach, verdunstet und wägt.

C. L. Reimer und W. Will¹⁾ untersuchten die seit Kurzem unter dem Namen Oelnüsse in Deutschland eingeführten Früchte von *Myristica surinamensis* Rol. von der Insel Cariba in Surinam. Dieselben haben die Grösse und Form einer Kirsche, besitzen eine dunkelgraue, gerippte, sehr zerbrechliche Schale, welche einen hellbräunlichen, harten Kern umschliesst. Durchschnitten zeigt dieser Kern ein weiss und braun marmorirtes Fruchtfleisch. Der Geschmack der Früchte ist eigenthümlich, etwas an den von Cocosnussöl erinnernd, der Geruch ist schwach aromatisch. Die Schalen enthalten kein Fett; ihr Gewicht beträgt etwa 16 Proc. des Gesamtgewichtes der Nüsse. Die entschälten und gemahlenen Nüsse lieferten mit Aether ausgezogen 73 Proc. eines hellbraun gelben, bei 45° schmelzenden Fettes. Dasselbe ist im Vergleich zu anderen Fetten sehr hart, spröde und fühlt sich nur wenig fettig an. Es besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. In heissem Aether, Benzol und Chloroform ist es leicht und vollständig löslich, in heissem Alkohol dagegen nur unvollkommen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoll fuchsinrother Färbung. Beim Behandeln mit Petroleumäther blieben 6,6 Proc. eines harzartigen Rückstandes zurück und Sodalösung entzog 6,5 Proc. freie Fettsäuren, wesentlich Myristinsäure. — Das von Harz und freien Säuren befreite Fett ist von heller, graugelber Farbe, noch härter als das rohe Fett und schmilzt bei 47°. Durch Umkrystallisiren desselben aus Aether wurden schneeweisse, büschelförmig gruppirte, schwach glänzende Nadeln erhalten, welche bei 55° schmolzen und bei fernerem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht änderten. Dieselben lösen sich in heissem Alkohol ziemlich reichlich, dagegen fast gar nicht in kaltem, sehr leicht in heissem, weniger in kaltem Aether, leicht in Benzol und Chloroform. — Die Analyse bestätigte die Formel $C_{45}H_{86}O_6$ für Trimyristin. Erhitzt man das aus Aether krystallisirte Trimyristin in einem unten geschlossenen Capillarrohr, so schmilzt dasselbe bei 55°. Nimmt man nun sofort die Flamme weg und lässt erkalten, so erstarrt es deutlich krystallinisch und schmilzt bei abermaligem Erhitzen wiederum bei 55°. Erhitzt man dagegen das geschmolzene Myristin auf 57 bis 58° und lässt dann erkalten, so bildet es nach dem Erstarren eine durchscheinende, porzellanartige Masse, welche bereits bei 49° wieder schmilzt. Erhält man die Temperatur der letzteren Abart aber etwa $\frac{1}{2}$ Minute auf 55°, so wird sie wieder fest und krystallinisch und zeigt den Schmelzpunkt der ersten Abart, d. h. 55°.

Die Samen von *Camellia oleifera* enthalten nach H. Mc. Callum²⁾ 44 Proc. eines dicken gelben Oeles, welches sich zu Beleuch-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2011.

2) Zeitschrift des österr. Apothekervereins 1884 Nr. 2.

tungszwecken und als Haaröl, nicht aber als Speiseöl verwenden lässt; man gewinnt es durch Ausziehen der Samen mit Aether oder durch Pressung. Ausserdem fand derselbe in den Samen 10 Proc. eines Glycosids, welches ähnliche Reactionen gab wie Saponin, vielleicht mit ihm identisch ist. Die Chinesen benutzten unter dem Namen Cha-Tsai-Fan die gepulverten Pressrückstände der Samen als Waschpulver, ferner einen daraus bereiteten Aufguss zum Vertilgen der Insekten an Pflanzen und ähnlich wie Kokkelskörner zum Betäuben von Fischen; dieselben Pressrückstände kommen auch unter der Gestalt dünner runder Kuchen als Cha-Tsai-Peng als Waschmittel des Kopfes in den Handel.

Zur Gewinnung des Fettes der Samen von *Hopea splendida* und *Hopea aspera*, auf den Sundainseln *Minyak-Tangkawank* genannt, lässt man die reifen Früchte bis zur beginnenden Keimung feucht liegen, trocknet und schält sie, erweicht sie in Körben über Wasserdampf, worauf das Fett abgepresst wird, welches dann in Bambusrohrglieder gegossen in den Handel kommt. In Manila benutzt man es zur Anfertigung von Lichtern und in England als Schmiere für Maschinen. Bei gewöhnlicher Temperatur hart und bröcklich, erweicht es bei 27 bis 40° und schmilzt bei 44°. ¹⁾

Zur Gewinnung des Kokumöles werden in Indien die Samen von *Garcenia indica* DC., bezieh. *G. purpurea* Roxb. zerstossen, mit Wasser ausgekocht, das erstarrte Fett wird abgenommen und mit der Hand in eiförmige Bälle oder Kuchen geformt. Man gewinnt auf diese Weise 10 Proc. Fett aus dem Samen, während man mit Aether 30 Proc. gewinnen kann. Frisch ist es fest, von schmutzig weisser oder gelblicher Farbe, zerreiblich, krystallinisch, unter den Fingern fettig wie Walrath; der Geruch ist schwach cacaoartig, der Geschmack milde ölig, es schmilzt im Munde wie Butter und hinterlässt auf der Zunge ein Kältegefühl. Bei 35° geschmolzen, bleibt es bis auf 24° abgekühlt flüssig, beim Festwerden steigt die Temperatur wieder auf 33°. Mit Aether ausgezogen, war der Schmelzpunkt 40°. Es besteht aus Stearin mit wenig Myristin und Oelsäure. Mit NaHO gekocht, gibt es eine schöne harte Seife. ²⁾

Baumwollsaamen enthalten nach W. Gilmour ³⁾ 12 bis 20 Proc. eines dunkeln, gereinigt gelben Oeles von 0,928 bis 0,930 spec. Gewicht, welches bei + 2° fest wird. Es wird selbst bei längerer Aufbewahrung am Sonnenlicht nicht ranzig, und steht etwa in der Mitte zwischen trocknenden und nicht trocknenden Oelen.

H. Nördlinger ⁴⁾ untersuchte das Bicuhybafett. Derselbe bekam von Hamburg aus unter der Bezeichnung „überseeische Nüsse“ Bicuhybanüsse zu Fabrikationsversuchen zugesendet und hielt diese an-

1) Lond. Pharm. Journ. 1883 S. 401; Zeitschrift des österr. Apothekerver. 1884 Nr. 5.

2) New Idea Mai 1884; Zeitschrift des österr. Apothekerver. 1884 Nr. 25.

3) Pharm. Journ. Transact. 1885 S. 250.

4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 2617.

fangs für dieselben wie die damals auf dem Londoner Markt angebotenen „Oil-nuts“, welche ohne Zweifel das Material für die Untersuchung von Reimer und Will (S. 1083) abgaben: Ahles bestimmte aber die „überseeischen Nüsse“ als Samen von *Myristica bicuhya* oder *M. officinalis*, einer in Brasilien heimischen Myristicacee. Die Samen der *Myristica bicuhya*, wie sie im Handel vorkommen, bestehen aus dem Samenkerne, umgeben von einer dünnen und leicht zerbrechlichen schwarzen Samenschale, welche von breiten Furchen durchzogen ist und durch den sich darin festsetzenden Staub an den gefurchten Stellen grau oder braun gefärbt erscheint. Die Samenkerne haben die Form und ungefähr auch die Grösse der Gewürzmuscatnüsse. Das Gewicht des einzelnen Kernes beträgt bis 1,2 Grm. Den eigentlichen Samenkern umgibt eine hellbraune, dünne Haut, durch welche das röthlich oder gelblich weisse Samenfleisch an den Schnittflächen durch Einfaltung des inneren Integuments braun marmorirt erscheint. Die Kerne können mit dem Fingernagel zerritzt und im Porzellanmörser leicht zu einer weichen Masse zerrieben werden; der Geschmack ist dem der Cacaobutter ähnlich, talgartig mit bitterem Nachgeschmack. Die Nüsse besitzen, namentlich wahrnehmbar wenn sie zerquetscht sind, angenehmen, Cacao ähnlichen Geruch. Die Schalen machen 15,5 Proc. vom Gesamtgewichte der Nüsse aus. — Zur Bestimmung des Fettgehaltes wurden die Nüsse als Schalen und Kerne je für sich gemahlen und mit Aether ausgezogen:

	Wasser	Fett
Gesammtfrucht	6,0 Proc.	59,6 Proc.
Samenschalen	11,2	2,6
Samenkerne	5,0	70,0
Samenkerne (getrocknet)	—	73,7

Zur Gewinnung des Fettes wurden Samen mit Schalen zwischen Walzen gequetscht und hierauf bei etwa 50° und einem Drucke von 200 bis 230 Atm. eine Stunde lang in hydraulischen Pressen gepresst. Auf diese Weise wurden aus 430 Kilogrm. Nüssen 205 Kilogrm. oder 47,56 Proc. Fett gewonnen. Die röthlich braunen Kuchen, welche bei einer nochmaligen Pressung noch mehr Oel abgegeben hätten, waren folgendermaassen zusammengesetzt:

Wasser	8,86
Asche	4,50
Fett	17,74
Rohfaser	30,62
Protein	17,62
Stickstoff freie Extractstoffe .	20,66
	<hr/> 100,00

Das mit Aether gewonnene Fett ist hellgelb gefärbt; aus der ätherischen Lösung krystallisiren glänzende, weisse Blättchen, während eine gelbe, ölige Mutterlauge zurückbleibt. Das ausgepresste Fett ist gelbbraun gefärbt und überzieht sich nach längerem Stehen an der Oberfläche mit einem weissen, krystallinischen Beschlage; geschmolzen bildet es

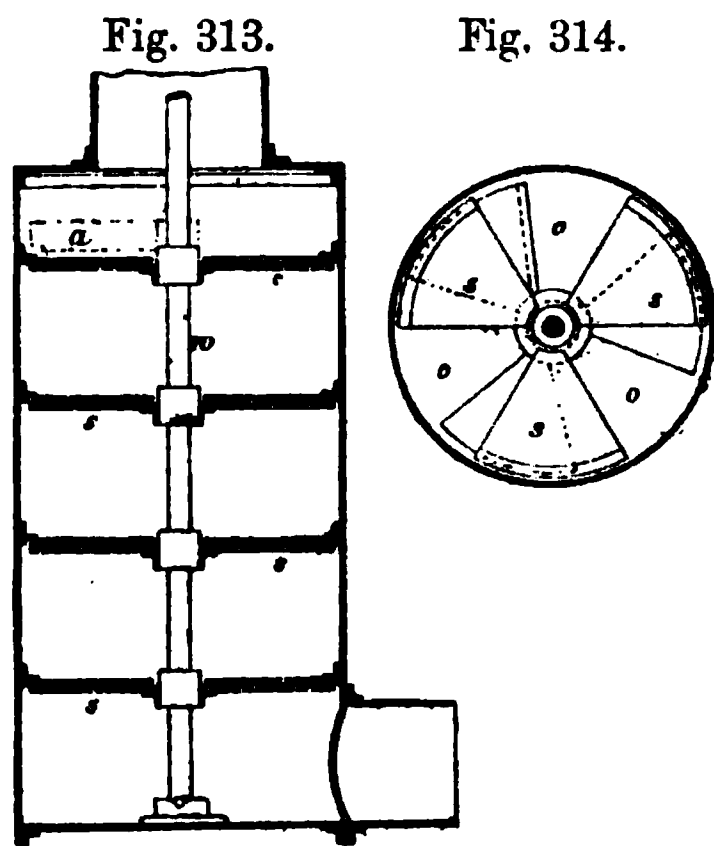
ein dunkelbraunes Oel. Das Fett riecht stark aromatisch, Cacao ähnlich; der Geschmack ist talgartig, mit schwach gewürzhaftem Nachgeschmack. Der Schmelzpunkt liegt bei 42,6 bis 43°. Es ist leicht löslich in heissem Aether, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, theilweise löslich in heissem Alkohol, sehr wenig löslich in heissem Eisessig. — Das in den Presskuchen verbliebene und durch Ausziehen mit Aether daraus gewonnene Fett ist dunkelbraun gefärbt. Der Schmelzpunkt ist 44,5 bis 45°, der Erstarrungspunkt 32 bis 33°. In den Samenschalen sind zwei Fettarten in geringer Menge enthalten: ein mittels Aether leicht ausziehbares, braunes, angenehm riechendes, ziemlich weiches Fett, bei 43 bis 44° schmelzend, und ein wachsartiger, selbst in heissem Aether sehr schwer löslicher Stoff, welcher sich beim Erkalten vollständig aus dem Lösungsmittel in feinen weissen Flöckchen abscheidet; diese Flöckchen, auf dem Wasserbade umgeschmolzen, erstarren zu einem ziemlich harten, gelblich weissen Wachse. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 74 bis 75°, der Erstarrungspunkt bei 71 bis 72°. — Sämmtliche genannte Fettarten, mit Ausnahme des Wachses, geben mit concentrirter Schwefelsäure prachtvolle, fuchsinrothe Färbung. — Versuche ergaben, dass das Fett der *Myristica bicuhyba* im Wesentlichen aus den Glyceriden der Myristinsäure und Oelsäure besteht; in geringer Menge sind Harze und freie Myristinsäure darin enthalten, neben ganz geringen Antheilen ätherischen Oeles, flüchtigen Säuren und etwa 0,1 Proc. eines unverseiflichen, in Aether ziemlich schwer löslichen Oeles, ausserdem vielleicht noch ein brauner Farbstoff.

R. H. Davies und Holmes¹⁾ haben asiatische fette Oele untersucht. Beachtenswerth ist namentlich das Oel von *Elalococca* oder *Aleurites cordata*, im Handel „Wood Oil“ genannt. Die das Oel liefernde baumartige Euphorbiacee, in Japan *Abura-giri* (Oelbaum) oder *Yani-giri* genannt, wächst in den wärmeren Theilen von Japan wild, wird aber auch in bergigen Gegenden kultivirt. Die Samen geben bei kaltem Auspressen 35 Proc. Oel. Dasselbe ist geruchlos, geschmacklos und fast farblos und trocknet an der Luft ausserordentlich rasch, so dass es selbst das Leinöl übertrifft und namentlich als Firnis verwendet wird. Grössere Mengen dieses Oeles werden in China gewonnen und in den Provinzen Kiangsi, Tschikwang und Szechum findet es allgemeine Anwendung zum Kalfatern der Schiffe und zum Firnissen von Holzwerk überhaupt. Anbauversuche mit dieser Pflanze sind bereits in Ceylon, Demerara, Domingo, Jamaika, Zanzibar und schon früher in Algier gemacht. Ein derartiges braunes Oel aus China hatte nach Davies einen unangenehmen Geruch und Geschmack, zeigte aber die austrocknende Eigenschaft in hohem Grade. Das Oel hat 0,940 spec. Gewicht, verseift rasch beim Erhitzen mit weingeistigem Kali und scheint nach der zur Verseifung nöthigen Kalimenge (211 : 1000) eine bis jetzt unbekannte Fettsäure zu enthalten. — Die Brassicaöle Ostasiens

1) Pharm. Journ. 1885 S. 634 u. 636.

haben vor unserem Rüböl keinen Vorzug. Holmes hat zwei japanische Öle aus der Gesundheitsausstellung von South Kensington in London 1884 erhalten. Das hellere Öl von *Brassica campestris*, Aburana genannt, dient als Brennöl und als Speiseöl, zum Befeuchten der Tabaksblätter, um den Zerfall derselben nach zu raschem Trocknen zu verhüten, und zur Bereitung von chinesischer Tusche. Das dunkle Öl stammt von *Brassica Sinensis*, sogen. Petsai, die auch in China namentlich in den Flusstälern der Jantsekiang und Hongkiang in der Provinz Hupsch angebaut wird. Dieses Öl hat 0,914 spec. Gew. Die Fettsäuren schmelzen bei 19 bis 22°. — Das Öl der Samen von *Camellia Japonica* ist dem Olivenöl sehr ähnlich, wird in Japan besonders von den Uhrmachern als feines Schmieröl benutzt. Ein ähnliches Öl, welches in China aus dem Samen von *Camellia oleifera* in sehr grossen Mengen gewonnen wird, bildet einen sehr bedeutenden Handelsartikel. Die Samen werden zu grobem Pulver zerstampft, gekocht und ausgepresst. Das Camelliaöl ist sehr flüssig, hell und frei von unangenehmem Geschmacke und könnte, wenn es durch Kaltpressen bereitet würde, vielleicht statt Mandelöl verwendet werden. — Das Chinesische Theeöl, welches neuerdings auf dem Londoner Markte erschienen ist, wo auch die Theesamen unter dem Namen „Tanne“ (was aber lediglich „Samen“ bedeutet) angeboten werden, hat 0,917 spec. Gew., gibt bei — 13° nur einen unbedeutenden Bodensatz, bestehend vorwiegend aus Olein, und enthält fast gar keine Säure.

H. Wellstein in Bamberg (*D. R. P. Nr. 31 681) will in seinem Extraktionsgefässe zur Entfettung und Entölung die zu entfettenden Stoffe durch über einander liegende bewegliche Siebe *s* (Fig. 313 und 314) aus einander halten. Die Siebe sind in Abschnitte geteilt, von denen abwechselnd je einer am Mantel des Apparates und einer fest an der angetriebenen Achse *w* sitzt. Durch Drehung der Achse *w* werden dann Oeffnungen *o* geschaffen, durch welche die Füllung und Entleerung in bequemster Weise stattfinden kann. Um die bei der Achsendrehung noch auf den oberen Siebplatten verbleibenden Materialreste zu entfernen, können die in Fig. 314 punktirt angedeuteten Abstreicher *a* angebracht werden und zwar entweder mit der Achse beweglich, oder fest am Mantel, je nachdem die oberen abzustreichenden Siebe am Mantel oder an der Achse sitzen.



Bei dem Vacuum-Destillirapparate von H. T. Yaryan

in Ohio (*D. R. P. Nr. 31 667), der namentlich zur Trennung des Oeles von flüchtigen Lösungsmitteln dienen soll, führt von dem Gefässe *F* (Fig. 315) ein Rohr zur Schlange *a* in der Trommel *A*, welche durch Röhren *p* mit Dampf geheizt werden kann. Das Gefäss *B* ist durch ein Rohr *b* mit dem Kühler *C* verbunden, welcher mit einer Anzahl kleinerer Röhren *c* und den Zufluss- und Abflusstutzen *d* für die

Fig. 315.

Kühlflüssigkeit versehen ist. Nachdem durch eine Pumpe *D* eine theilweise Luftleere im Apparate erzeugt ist, öffnet man den Hahn *h*, so dass die Flüssigkeit aus dem Behälter *F* in die Schlange *a* gelangt. Während die Lösung nach unten fliesst, werden die flüchtigen Bestandtheile derselben unter dem Einflusse der Luftleere und der Hitze verdampft. Wenn die Lösung das Trennungsgefäss *B* erreicht, fällt der flüssige Bestandtheil derselben in die Säule *E*, während die Dämpfe durch das Rohr *b* nach dem Kühler *C* hinübergehen. Der Inhalt der Säule *E* wirkt wie ein Ventil, indem er durch den äusseren Atmosphärendruck in bestimmter Höhe gehalten wird und der Ueberschuss unten über das gebogene Ende abfliesst, wenn der Inhalt der Säule *E* sich vermehrt.

Nach W. Eitner¹⁾ wird das seit 1881 in Deutschland eingeführte japanesische Fischöl hauptsächlich auf der Insel Yesso gewonnen, ausserdem aber überall an der Meeresküste der Hauptinsel und besonders

1) Gerber 1885 S. 124.

an der Ostküste der Yokohama gegenüber liegenden Halbinsel Awa. Man benutzt meistens Häringe und Sardinen, welche man wegen Mangel an Salz oder an Absatz nicht anderweitig verwerthen kann, ferner alle möglichen Abfälle. Die zerschnittenen Fische werden in Kessel mit kochendem Wasser geworfen und das an die Oberfläche steigende Oel wird abgeschöpft. Mitunter folgt dann noch ein Pressen der ausgekochten Fische. Während der Fangzeit scheinen häufig nicht genügende Arbeitskräfte vorhanden zu sein, um die Fische rasch aufzuarbeiten. Dann gehen die Fische in Fäulniss über und liefern ein Oel von mitunter entsetzlichem Geruche und dunkler Farbe. Das Oel kommt nach Tokio und Yokohama in Fässern von der Form eines beinahe cylindrischen, abgestumpften Kegels aus weichem Holze. Die Japaner klären das Oel in der Weise, dass das Oel in gusseisernen Kesseln auf 50 bis 60° erwärmt und in Bottiche geschüttet wird, in denen es für mehrere Tage der Ruhe überlassen bleibt. Dort scheidet es sich in drei Schichten: die obere ist flüssiges Oel, die mittlere eine Abscheidung von festem Fett und die untere Wasser mit Schleim und Fischtheilen sowie mit Oel in feinsten Emulsion. Mehrere Hähne sind an dem Bottiche in verschiedener Höhe angebracht. Man zieht zunächst das flüssige Oel ab, welches verkaufsfertig ist und dann das breiige Fett. Dieses bringt man auf Filter aus Papier oder Baumwollenzeugen, lässt es abtropfen, presst es ab, schmilzt es noch einmal um und giesst es in Kisten. — Der in ähnlicher Weise am Mittelmeer durch Pressen der ganzen Fische, namentlich Sardellen, gewonnene Thran enthält ebenfalls feste Fette, welche sich in der Kälte ausscheiden. Wie dieser Sardellenthran ist der japanesische Thran trüb von festen Fetten, obgleich er bereits einmal von festem Fett abfiltrirt wurde. Bei niedriger Temperatur und längerem Lagern scheiden sich aber die festen Fette völlig ab. Der Japaneserthran gehört zu den leichteren Thranen (ähnlich den Walfischthranen) und ist als solcher vorzüglich zu verwenden. Der Gehalt an festen Fetten, welche ihn trübe machen, mindert seinen Werth nicht im Mindesten, da dieselben beim Schmieren einen Theil des Unschlittes ersetzen; auch ist der Japaneserthran frei von dem bei anderen Thranen vorkommenden schmutzigen Satz, welcher allerdings im Gebrauche sehr störend wirken kann. — Der Fischtalg ist das bei obiger Thrangewinnung erhaltene und von dem Thrane durch Filtriren und Pressen abgeschiedene feste Fett. Derselbe hat den gleichen Schmelzpunkt wie Rindstalg, seine Farbe ist weiss oder schwachgelblich, je nachdem er von hellerem oder dunklerem Thran abgeschieden ist. Bis jetzt hat man versucht, dieses Fett für die Seifenfabriken und Stearinerzeugung zu benutzen; für ersteren Zweck jedoch ist es nicht gut tauglich, weil der daraus erzeugten Seife der Sardellengeruch hartnäckig anhaftet. Der Fischtalg ist dagegen geeignet, in der Lederfabrikation das Rindsunschlitt zu ersetzen, indem er sich hier ganz gleich wie jenes verhält, der Fischgeruch nichts schadet, da dieser ohnedies mit dem Thrane ins Leder kommt und man an diesen gewöhnt ist, und da er sich bedeutend billiger als Unschlitt stellt.

Nach P. Macewan¹⁾ dient das in den Stämmen von *Dryobalanops aromatica* und *Camphora officinarum* neben dem festen Kampfer vorkommende Oel, eine Lösung von Kampfer in verschiedenen Kohlenwasserstoffen der Terpengruppe, in Japan als Leuchtmittel für die niederen Volksklassen, sowie zur Herstellung von Lacken und des Russes für chinesische Tusche. Wenn man einige Tropfen des japanesischen Kampferöles mit 2 Kubikcentim. concentrirter Salpetersäure übergiesst und nach 1 Minute 2 Kubikcentim. Wasser zusetzt, so färbt sich das Gemenge roth. Kampferöl von Formosa zeigte diese Reaction nicht.

Nach H. Yoshida²⁾ lässt sich das nach dem Ausrystallisiren des Kampfers bleibende Kampferöl durch fractionirte Destillation zerlegen in

	Siedepunkt	Menge	Spec. Gew. bei 20°
Terebenten	156°	7 Proc.	0,864
Citren	172 bis 173°	20	0,873
Campher	205°	22,8	—
Camphorogenol . .	212 bis 213°	50	0,979

Unterhalb 156° destilliren nur 0,2 Proc., eines gegen 145° siedenden Kohlenwasserstoffs. Das Terebenten des Campheröls ist identisch mit dem Terebenten des französischen Terpentins; abweichend von früheren Angaben wurde das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -76,1^\circ$ gefunden. Der bei 172 bis 173° siedende Kohlenwasserstoff hat einige Aehnlichkeit mit dem Citren des Citronenöls, weicht aber im optischen Drehungsvermögen ab $[\alpha]_D = -68,3^\circ$ und darin, dass er bei der Behandlung mit Salpetersäure kein Terpin liefert. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht kein Campher, vielmehr $C_{10}H_{16}O$. Das bei 212 bis 213° siedende Camphorogenol, $C_{10}H_{18}O_2$, oder Campherhydrat ist ein farbloses Oel von mildem, campherähnlichem Geruch, $[\alpha]_D = 29,6^\circ$. Wird es einige Stunden im Sieden erhalten, so polymerisirt sich ein Theil, während gleichzeitig Campher entsteht; von letzterem bei sechsstündigem Erhitzen 11,3 Proc. Bei der Behandlung mit warmer verdünnter Salpetersäure entsteht eine reichliche Menge Campher, ebenso bei der Behandlung mit Chromsäure.

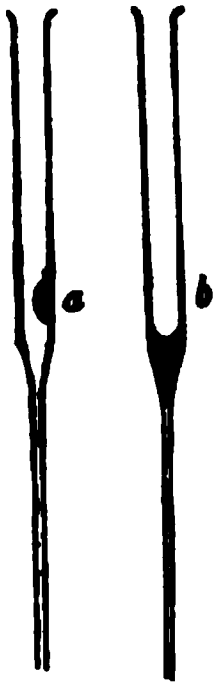
Zur Untersuchung der Fette prüft R. Bensemann³⁾ den Schmelzpunkt der abgeschiedenen Fettsäuren. Er verseift 5 Grm. Fett durch Kochen mit einer Lösung von 2 Grm. Aetzkali in 25 Grm. Alkohol: der erhaltenen alkoholischen Seifenlösung setzt er 250 Grm. Wasser hinzu und erwärmt solange auf dem Wasserbade, bis der Alkohol entfernt ist, dann fügt er Salzsäure im Ueberschuss hinzu und erwärmt weiter, bis die emulsionsartig ausgeschiedenen Fettsäuren eine klare obenauf schwimmende Schicht bilden. Durch Abkühlung bringt er die Fettsäuren zum Erstarren, sammelt sie auf einem gut befeuchteten Filter, wäscht sie

1) Pharmaceutical Journ. 1885 S. 1045.

2) Journ. Chem. Soc. 1885 S. 779.

3) Repert. f. analyt. Chemie 1884 S. 166.

zuerst mit kaltem Wasser, bis die anhaftende Salzsäure entfernt ist, dann mit einem halben Liter siedend heissem Wasser. Die gewaschenen Fettsäuren trocknet er bei 90 bis höchstens 100° bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. — Zur Schmelzpunktbestimmung bringt er in ein auf die Hälfte seiner Länge verjüngtes und am verjüngten Ende zugeschmolzenes Glasröhrchen (Fig. 316) 2 bis 3 Tropfen der zuvor geschmolzenen Fettsäuren und sorgt durch geeignetes Erwärmen und Hinundherneigen des Röhrchens dafür, dass sich die Fettsäuren unmittelbar über dem verjüngten Theile des Röhrchens ansammeln, Fig. 316 u. 317. wie bei Fig. 316 a; alsdann bringt er die Fettsäuren durch Uebergiessen des Röhrchens mit kaltem Wasser oder durch Betröpfeln desselben mit Aether zum vollkommenen Erstarren. Das so beschickte Röhrchen stellt er in senkrechter oder schwach geneigter Lage in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas, in welches das zur Beobachtung der Temperatur bestimmte Thermometer eintaucht, und erwärmt über einer möglichst kleinen Flamme möglichst langsam, bis der in Fig. 316 bei a befindliche Fettsäuretropfen eben herabzufließen beginnt. Die in diesem Augenblicke beobachtete Temperatur notirt er als „Anfangspunkt des Schmelzens“. Der herabfließende, noch ungeschmolzene Fettsäuren enthaltende und daher noch trübe Tropfen nimmt nun die in Fig. 317 b bezeichnete Lage und Gestalt an; er erwärmt langsam weiter, bis in dem Fettsäuretropfen eben die letzte Spur von Trübung verschwindet und der Tropfen vollständig klar und durchsichtig erscheint. Die in diesem Augenblicke beobachtete Temperatur notirt er als „Endpunkt des Schmelzens“. In dieser Weise wurden folgende Zahlen erhalten:



	Anfangs- punkt des Schmelzens des Fettes	Gehalt des Fettes an wasser- unlöslichen Fettsäuren	Anfangspunkt des Schmelzens der wasserunlöslichen Fettsäuren des Fettes	Endpunkt
		Proc.		
Kuhbutter	34 bis 35°	87,77	42 bis 43°	45 bis 46°
Sesam-Oel	flüssig	95,86	25 " 26°	29 " 30°
Baumwollsamens-Oel	"	95,75	39 " 40°	42 " 43°
Baumöl (Oliven-Oel)	"	95,43	23 " 24°	26 " 27°
Rüböl, raffinirt	"	95,14	18 " 19°	21 " 22°
Erdnuss-Oel	"	95,86	31 " 32°	34 " 35°
Cacao-Fett aus				
Maracaibo-Kernen	25 bis 26°	94,59	48 " 49°	51 " 52°
Caraccas-Kernen	27 " 28°	95,31	48 " 49°	51 " 52°
Trinidad-Kernen	26 " 27°	95,65	49 " 50°	52 " 53°
Portoplate-Kernen	28 " 29°	95,46	49 " 50°	52 " 53°
Machala-Guayaquil-Kernen	28 " 29°	95,24	49 " 50°	52 " 53°

Um wo möglich ein weiteres Unterscheidungsmittel verschiedener Thierfette zu gewinnen, haben C. Dubois und L. Padé¹⁾ die Löslichkeit der abgeschiedenen rohen Fettsäuren in absolutem Alkohol und reinem Benzol bestimmt:

Fettsäuren von	100 Grm. absoluter Alkohol lösen bei			100 Grm. Benzol lösen bei 12°
	0°	10°	26°	
Hammel	2,48	5,02	67,96	14,70
Ochse	2,51	6,05	82,23	15,89
Kalb	5,00	13,78	137,10	26,08
Schwein	5,63	11,23	118,98	27,30
Butter	10,61	24,81	158,20	69,61
Rohes Magarin des Handels .	2,37	4,94	47,06	13,53

Halenke und Möslinger²⁾ untersuchte ein Rüböl, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur kugelige Fettmassen von 38.5° Schmelzpunkt ausschieden. Nach Koettstorfer (J. 1879. 948) verbrauchte 1 Grm. des flüssigen Fettes 170 Milligrm. KOH, 1 Grm. des festen Fettes 161,76 Milligrm. KOH. Nach Verseifung einer grösseren Menge des fraglichen Oeles gelang es, aus der Seife eine Fettsäure vom Schmelzpunkt 34° abzuscheiden, wovon 1 Grm. zur Verseifung 160 Milligrm. KHO nöthig hatte. Diese Thatsachen sprechen für das Vorhandensein der Eruca- oder Brassinsäure, bzw. des Triglycerides der Brassinsäure, des Tribassin. — Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass Tribassin, wie es scheint, oft in grosser Menge als Bestandtheil des Rüböles auftritt; ferner erklärt sich daraus der Umstand, dass das in der Zusammensetzung dem Olivenöle ziemlich gleichwerthige Rüböl bei der Verseifung einen geringeren Kaliverbrauch aufweist als Olivenöl.

A. Kremel³⁾ empfiehlt folgendes Verfahren zur Prüfung von Mandelöl: 15 Grm. Oel, welche man mit einer Mischung aus 2 Grm. Wasser und 3 Grm. rauchender Salpetersäure mischt, müssen nach oftmaligem Schütteln ein weisses, nicht rothgelbes oder braunes Gemenge geben, welches sich bei 10° nach 10 bis 15 Stunden in eine feste weisse Masse und eine farblose Flüssigkeit scheidet (vgl. J. 1883. 1158).

Doumer⁴⁾ unterscheidet Oele, welche das Chlorophyllspectrum geben: Olivenöl, Hanföl und Nussöl, solche, welche kein Spectrum geben: Mandelöl und Ricinusöl; sämmtliche Strahlen absorbiren Colzaöl, Rapsöl, Leinöl, Senföl und 3 breite Banden geben Sesamöl. Mohnöl und Baumwollöl.

1) Bullet. de la Soc. chim. 44 S. 187.

2) Correspond. d. Ver. bayer. Chem. Nr. 1.

3) Pharm. Centralh. 1885 S. 55.

4) Bullet. de la Soc. ind. du Nord de la France 1884 S. 319.

Nach E. Herbst¹⁾ schwankt der Schmelzpunkt der Cacao-butter von 30 bis 33°. In ein mit Wasser von 50° gefülltes, etwa 400 Kubikcentim. fassendes Becherglas wird ein leeres nächst kleineres eingesetzt, so dass die Ränder aufeinander liegen, und in dieses wieder ein mit kaltem Wasser gefülltes noch kleineres, in welches hinein das Thermometer mit den beiderseits offenen Schmelzpunktsröhrchen getaucht wird. Die Erwärmung geschieht so ganz ohne direkte Flamme, und zwar wird sie noch durch eine Luftschicht auf das innere, mit Wasser gefüllte Glas ganz gleichmässig auf die obersten und untersten Schichten übertragen, so dass in allen Höhenschichten gleiche Temperatur herrscht und Rühren deshalb nicht nöthig ist (? F.). Das Fett wird geschmolzen in die Röhren eingesogen und dann in diesen langsam während 24 Stunden erkalten gelassen. Das Ausstechen von Fettpfröpfchen aus der ganzen Masse erkalteten Fettes erscheint unrichtig, da es bei einem verfälschten Fette vorkommen kann, dass z. B. der Rindstalg mit seinem höheren Schmelzpunkte nicht gleichmässig die ganze Masse durchsetzt, sondern beim Erkalten in einzelnen Drusen sich ausscheidet, während daneben fast reines Cacaofett liegt. Man kann deshalb unter Umständen bei zwei aus demselben Gefäss, aber von verschiedenen Stellen entnommenen Proben ganz verschiedene Fette haben, also auch ganz verschiedene Schmelzpunkte finden. Erwähnt sei noch, dass die Weite der Capillaren innerhalb der Grenze von 0,5 bis 1,5 Millim. Durchmesser ohne Einfluss auf den Schmelzpunkt ist. — Rasch erkaltetes Cacaofett schmilzt schon bei 21°.

L. Mayer²⁾ hat das Fett eines dreijährigen ungarischen Ochsen nach den verschiedenen Körperstellen, wie sie in der Praxis unterschieden werden, der Untersuchung unterworfen. Es bezieht sich daher die Untersuchung auf das Eingeweidefett (Bandelfett), Lungenfett, Netzfett, Herzfett, Stichfett (Fett der Halstheile) und Taschenfett (Fett der Genitalgegend). Es ist einleuchtend, dass das Unschlitt verschieden zusammengesetzt sein muss, je nach Abstammung, Alter und nach Art der Fütterung des Rindes, dass die Zusammensetzung der einzelnen Fett-sorten eines und desselben Rindes mithin aus den vorerwähnten Gründen auch wechseln muss; die Mengen von Olein, Palmitin und Stearin stehen aber in dem Fette eines Thieres von verschiedenen Körperstellen in ein und demselben Verhältnisse, so dass z. B. das sogenannte Taschenfett als das weichste, d. h. oleinreichste angesehen werden muss, und dass das Eingeweidefett zu den stearin- und palmitinreichsten zählt. — Die in nachfolgender Tabelle (S. 1094) angegebenen Werthe wurden in folgender Weise bestimmt: Die Glycerinbestimmung wurde so ausgeführt, dass 30 Grm. des zu untersuchenden Fettes, welches von Wasser und Zellmembranen befreit war, mit 21 Grm. Natronlauge von 28° B. unter Zusatz von 50 Kubikcentim. Alkohol verseift wurden. Die Seife wurde in

1) Chem. Zeit. 1884 S. 1123.

2) Chem. Zeit. 1884 S. 1667.

Bezeichnung des Unschlittes	Glycerin Proc.	Fettsäuren Proc.	1 Grm. Fett benöthigt Milligrm. KHO	1 Grm. Fettsäuren benöthigt Milligrm. KHO	Schmelzpunkt des Fettes nach Pohl. °	Erstarrungspunkt des Fettes nach Pohl. °	Schmelzpunkt der Fettsäuren nach Pohl. °	Erstarrungspunkt der Fettsäuren nach Dalican. °	Stearin von 54,8° Schmelzpunkt. Proc.	Oelkure von 5,4° Erstarrungspunkt. Proc.
Eingeweidefett	8,6	95,7	196,2	201,6	50,0	35,0	47,5	41,6	51,7	48,3
Lungenfett . . .	8,6	95,4	196,4	204,1	49,3	38,0	47,3	44,4	51,1	43,9
Netzfett	8,7	95,8	193,0	203,0	49,6	34,5	47,1	43,8	49,0	51,0
Herzfett	8,8	96,0	196,2	200,3	49,5	36,0	46,4	43,4	47,5	52,3
Stichfett	8,8	95,9	196,8	203,6	47,1	31,0	43,9	40,4	38,2	61,3
Taschenfett . . .	9,0	95,4	198,3	199,6	42,5	35,0	41,1	38,6	33,4	66,6

Wasser gelöst, die Fettsäuren mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) abgeschieden, die Fettsäuren bis zur vollständigen Klärung gekocht und dann erstarren gelassen, die glycerinhaltige Lauge durch ein Filter gegossen, die Fettsäuren mit Wasser noch einmal ausgekocht und die filtrirten Waschwässer mit dem ersten Filtrate vereinigt. Die glycerinhaltige Flüssigkeit wurde nun eingedampft, die überschüssige Schwefelsäure mit Baryumcarbonat abgesättigt, weiter zum Syrup eingeeengt, nun der Rückstand mit einem Gemische von 3 Th. 95-proc. Alkohols und 1 Th. Aether ausgelaugt und die Lösung filtrirt. Das Filtrat, in einer Platinschale eingedampft und bei 100° getrocknet, bis zwei auf einander folgende Wägungen nur mehr 3 bis 5 Milligrm. Gewichtsunterschied ergaben, lieferte das Rohglycerin, welches nach der Wägung eingeäschert wurde. Die so gefundene Aschenmenge von dem Rohglycerine abgezogen, ergab nunmehr das reine Glycerin. — Die Fettsäurebestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die von der Glycerinbestimmung herstammenden Fettsäuren in eine mit einem Uhrglase bedeckte und mit diesem gewogene Platinschale gebracht wurden. Die Schale, in welcher sich der Fettsäurekuchen ursprünglich befand, als auch das Filter, durch welches die Glycerinlösung filtrirte, wurden mit einem Gemische von gleichen Theilen Alkohol und Aether gewaschen, die Fettsäurelösung in die Platinschale gebracht und nun der Alkoholäther im Wasserbade verdampft, nachher die Fettsäuren erstarren gelassen. Die erstarrten Fettsäuren wurden nun aus der Platinschale auf das mitgewogene Uhrglas ausgeschlagen, die noch am Fettsäurekuchen unten anhaftenden Wassertropfchen vorsichtig mittels Filtrirpapier entfernt, der Fettsäurekuchen nochmals in die Platinschale gebracht, wieder umgeschmolzen und die vorerwähnte Behandlung wiederholt. Nun wurde sowohl Uhrglas, als auch die Platinschale mit dem Fettsäurekuchen unter der Luftpumpe vollständig getrocknet. — Die Menge Aetzkali, welche sowohl 1 Grm. des Neutralfettes, als auch 1 Grm. der Fettsäuren zur Verseifung benötigten, wurde nach der Methode von Köttsdorfer bestimmt. Dabei

ist es unbedingt nothwendig, wenn man bei ein und derselben Probe gleiche Zahlenwerthe erhalten will, auf die Temperatur der anzuwendenden alkoholischen Kalilauge Rücksicht zu nehmen. Mayer stellte den Titer der Kalilauge bei $17,5^{\circ}$ und wendete bei seinen Titirungen immer solche von dieser Temperatur an. Entgegen den Angaben von Gröger (J. 1882. 1025), welcher die alkoholische Kalilauge als in ihrem Titer sehr veränderlich hinstellt, änderte die Kalilauge den Titer selbst nach 4-wöchentlichem Stehen nur um ganz Unbedeutendes. Mayer berücksichtigte aber die Temperatur der Kalilauge und stellte den Titer derselben erst, nachdem 50 Kubikcentim. derselben 25 Minuten, wie bei Titirung der Fette, gekocht hatten. Ebenso ist die von Gröger damals empfohlene Entfärbung durch Spodium nur zu verwerfen, indem die Kalilauge wohl augenblicklich entfärbt wird, dafür aber nach mehrtägigem Stehen umsomehr nachdunkelt. Um eine möglichst haltbare, schwach gefärbte alkoholische Kalilauge zu erhalten, ist es nothwendig, reines Aetzkali und fuselfreien Alkohol zur Bereitung derselben zu verwenden. Sowohl Schmelzpunkte, als auch Erstarrungspunkte der Fette und Fettsäuren wurden nach Pohl ausgeführt, jedoch die Erstarrungspunkte der Fettsäuren zur Berechnung der festen Fettsäuren und des Elaïns nach Dalican bestimmt, wie sie de Schepper und A. Geitel (J. 1882. 1020) angeben. Die Menge der flüssigen und festen Fettsäuren im Fettsäuregemische wurde nach der Tabelle von Schepper und A. Geitel berechnet. — Die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Neutralfette geben besonders bei Unschlitten, nicht einmal annähernde Werthe zur Beurtheilung der Güte derselben. Leider sind bei fast allen Angaben von Schmelz- und Erstarrungspunkten in der Literatur nur die von Neutralfetten berücksichtigt, die aber bei ein und derselben Probe um 5 bis 10° schwanken können, je nachdem bei Ausführung der Probe vorgegangen wird, selbst bei Anwendung ein und desselben Verfahrens. Es sind daher alle in der Literatur befindlichen Angaben über Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fette mit grosser Vorsicht aufzunehmen, der Werth dieser Angaben überhaupt ein nur problematischer. Constante Werthe bei ein und demselben Fette sind nur erhältlich, wenn man die aus dem Neutralfette abgeschiedenen Fettsäuren auf ihren Schmelz- und Erstarrungspunkt prüft.

Die Fettproben von einem zweiten Ochsen, unbekannter Abstammung und Alters, ergaben folgende Schmelzpunkte der Fettsäuren:

Bandelfett:	51°	Netzfett:	50°	Stichfett:	$47,5^{\circ}$
Lungenfett:	$50,5^{\circ}$	Herzfett:	49°	Taschenfett:	43°

Was nun die Verseifungszahlen anbelangt, so konnte schon von vorne herein darauf geschlossen werden, dass keine auffallenden Unterschiede auftreten würden. (Selbst bei den verschiedenen Handelsprodukten aus Unschlitt, wie Oleomargarin, Premier jus, Presstalg, sind die erhältlichen Verseifungszahlen nur um Weniges verschieden.) Kann ja doch auch noch das Mischungsverhältniss, selbst bei schwankendem Oelsäuregehalte zwischen Palmitin- und Stearinsäure ein verschiedenes sein. 1 Grm.

Oelsäure beansprucht zur Verseifung 198,7 Milligrm., 1 Grm. Palmitinsäure 218,9 Milligrm. und 1 Grm. Stearinsäure 197,3 Milligrm. Aetzkali. Die verbrauchten Aetzkalimengen stimmen bei Stearin und Oelsäure fast vollkommen mit einander überein. Auf Grund des von H ü b l (J. 1884. 1167) angegebene Verfahren zur Untersuchung der Fette und Oele wurde nun versucht, in Fettsäuregemischen auch Palmitin- und Stearinsäure neben Oelsäure quantitativ zu bestimmen. Die gefundene Jodzahl stimmt mit der für Oelsäure berechneten fast absolut überein. Mayer ging nun von dem Gedanken aus, in dem Gemische von Oelsäure, Palmitin- und Stearinsäure die Jodzahl zu bestimmen und auf Oelsäure umzurechnen. Durch Titration mit Kalilauge kann die zur Neutralisation der Oel-, Palmitin- und Stearinsäure nöthige Kalimenge gefunden werden. Indem er nun die der früher gefundenen Oelsäuremenge entsprechende Kalimenge abzieht, kann er nun leicht die Palmitin- und Stearinsäure aus der restirenden Kalimenge berechnen. Es wäre angezeigt, die H ü b l'schen Jodzahlen auf abgeschiedene Fettsäuren und nicht auf das Neutralfett oder Gemisch von Neutralfett mit Fettsäuren, wie der letztere Fall bei Knochenfetten, Palmfetten und Cocosfetten eintritt, zu beziehen, da hierdurch viel übereinstimmendere Jodzahlen bei den einzelnen Fetten erhalten werden könnten. — Die Bestimmung der Jodzahl, verbunden mit der des Schmelzpunktes für vorliegende Fettsäuren, gibt sicher Anhaltspunkte genug, um den Kaufwerth eines Fettes beurtheilen zu können. Es wäre an der Zeit, wenn zur Untersuchung der Fette endlich einmal Normen aufgestellt würden. Es genügt für die Praxis zur Beurtheilung der Preiswürdigkeit eines Fettes vollkommen die Bestimmung des Wassergehaltes, Schmutzes, der Gesamt- und freien Fettsäuren und des Neutralfettes (die Glycerinmenge kann daraus berechnet werden), dann die des Schmelz- und Erstarrungspunktes der Fettsäuren. Letztere Bestimmungen sind von grösster Wichtigkeit, da ja aus denselben auf die Menge der festen Fettsäuren in einem Fette geschlossen werden kann.

Das H ü b l'sche Verfahren zur Untersuchung von Fetten (J. 1884. 1167) ist nach R. W. Moore¹⁾ für Olivenöl, Baumwollsaatöl und ähnliche brauchbar, aber nicht für Butter.

H. Hager²⁾ bespricht die Prüfung des Leberthrans (vgl. J. 1884. 1190).

Die Prüfung von Olivenöl auf Cruciferenöl mit Silbernitrat ist nach Bizio³⁾ unzuverlässig.

O. C. S. Carter⁴⁾ bestätigt, dass bei der Untersuchung von Oelen nicht eine einzelne Probe, sondern das Gesamtverhalten maassgebend ist.

Zur Prüfung von Olivenöl versetzt A. Audouynaud⁵⁾ in

1) Amer. Chem. Journ. 6 S. 416.

2) Pharm. Centralh. 1885 S. 13.

3) Annal. Chim. med. farm. 1885 S. 84.

4) Amer. Chem. Journ. 7 S. 92.

5) Compt. rend. 101 S. 752.

einem getheilten, 15 Millim. weiten Glase 2 Kubikcentim. des Oeles mit 0,1 Grm. gepulvertem Kaliumbichromat, schüttelt, fügt 2 Kubikcentim. eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure zu, schüttelt, setzt 1 Kubikcentim. Aether zu, schüttelt und lässt stehen. Bald findet ein lebhaftes Aufbrausen statt, salpetrige Dämpfe entweichen und das Oel kommt mit charakteristischer Färbung an die Oberfläche. Reines Olivenöl zeigt eine grüne Färbung. Enthält das Oel mindestens 5 Proc. Sesamöl, Arachisöl, Baumwollsamöel, Mohnöl, so ist die Färbung gelbgrün bis gelb oder selbst gelbroth. Um diese Farben besser beobachten zu können, fügt man zweckmässig Wasser hinzu. Die Farbe erhält sich mehrere Stunden.

Bekanntlich besteht Wollfett nach den Untersuchungen von F. Hartmann und E. Schulze wesentlich aus Cholestearin und Isocholestearin nebst freien Fettsäuren. Neuerdings wird nun von Jaffé und Darmstädter in Charlottenburg gereinigtes, völlig neutrales Wollfett unter dem Namen „Lanolin“ in den Handel gebracht, welches namentlich für Pomaden, Salben u. dgl. verwendet wird. — Löst man eine Probe in Essigsäureanhydrid und fügt einige Tropfen Schwefelsäure zu, so färbt sich die Lösung schön grün (vgl. J. 1883. 1185).

Ch. Viollette, A. Buisine in Lille und A. Vinchon in Roubaix (*D. R. P. Nr. 32015) wollen aus Wollfett dadurch feste, weisse, für die Stearinfabrikation verwendbare Stoffe und zur Herstellung von Seife geeignete Oelsäure gewinnen, dass sie dasselbe mit trockenen Alkalien auf 250 bis 300° erwärmen. Zur Ausführung

Fig. 318.

dieser Reaction dient, wie aus Fig. 318 und 319 zu entnehmen ist, der Kessel A, welcher durch ein Metallbad b mit Thermometer h oder durch heisse Luft erhitzt wird. Die gebildeten flüchtigen Produkte entweichen

durch den Dom *a* in eine Kühlschlange *s* mit dem Abzugsrohre *g* für die nicht verflüssigten Gase. Das im Behälter *m* geschmolzene Wollfett wird in den Kessel *A* eingelassen, dann das Rührwerk *c* in Bewegung gesetzt und durch das Mannloch *d* auf 4 Th. Fett 1 Th. trockenes, gepulvertes Aetznatron eingebracht. Dann lässt man durch das Rohr *k* überhitzten Dampf ein, bis das Thermometer *t* etwa 250 bis 300° zeigt. Nachdem

Fig. 319.

man die Masse bei beständigem Umrühren während einiger Stunden auf dieser Temperatur erhalten hat, schafft man dieselben durch den Auslassstutzen *f* in den unter letzterem angeordneten Behälter *x*. Bei dieser Behandlung werden die in dem Wollfett enthaltenen freien Fettsäuren ohne Veränderung als alkalische Seife zuerst gebunden; dann wirkt das Alkali bei einer hinreichend hohen Temperatur auf die neutralen Aether und zerlegt sie in ihre beiden Bestandtheile, nämlich in die Fettsäuren, Oel-, Stearin-, Cerotin- u. dgl. Säure, welche als Natronseife gebunden werden, und in die Alkohole, Cholesterin-, Isocholesterin-, Cerylalkohol u. a. Diese durch die Verseifung frei gewordenen Alkohole werden hierauf in die entsprechenden Säuren, z. B. der Cerylalkohol in Cerotinsäure, mehr oder weniger umgewandelt, je nach der Dauer und Höhe der Erhitzung. — Nachdem die Reaction beendet ist, bringt man das Produkt in Bottiche und behandelt es in denselben mit 3 bis 5 Th. kochendem Wasser. Durch Abkühlung scheiden sich die Natronlaugen aus und die Mutterlauge wird durch Abziehen und durch Auspressen mit Hilfe einer Filterpresse entfernt. Die concentrirte und hierauf in Oefen calcinirte Mutterlauge liefert den grösseren Theil des Natrons als Carbonat wieder. Die Natronseifen werden durch Säuren zersetzt und zwar unmittelbar oder, wenn man sämmtliches Natron wiedergewinnen will, nach ihrer Umwandlung in Kalksalze. Die Rohprodukte, welche oben auf schwimmen, werden abgesondert und nach dem Waschen einer fractionirten Destillation in überhitztem Wasserdampfe unterworfen. Die zuerst überdestillirten Produkte enthalten den grösseren Theil der Oelsäure und feste Fettsäuren, welche sich in Körnern absetzen; durch Auspressen trennt man die Oelsäure von den letzteren und erhält dann vollkommen verseifungsfähige und zur Herstellung von Seife geeignete Oelsäure. Die zweiten, viel weniger Oelsäure führenden Produkte der Destillation werden ebenso behandelt, mit Zusatz einer geringen Menge von Kohlenwasserstoffen, wenn dies nöthig sein sollte, um die Trennung der festen Stoffe durch Auspressen zu erleichtern. Die folgenden, an wachsartigen Fettsäuren sehr reichen Produkte werden in derselben Weise mit Hinzufügung von Kohlenwasserstoffen behandelt, um das Auspressen leichter zu machen. — Nach einem fernerem Vorschlage wird das Wollfett durch

eine Knetvorrichtung mit $\frac{3}{4}$ seines Gewichtes Natronkalk, welcher im trockenen Zustande $\frac{2}{3}$ Kalk und $\frac{1}{3}$ Natron enthält, innig gemischt. Die Masse, welche bald fest wird, bringt man in flache Retorten und erhitzt sie in den letzteren mit Hilfe eines regulirbaren Heissluftofens auf 250 bis 300° während 10 bis 12 Stunden. Sobald die Reaction beendet ist, entfernt man den grösstmöglichen Theil des überschüssigen Kalkes durch Auslaugen und behandelt wie vorher.

J. Davis in Boston (Amerik. P. Nr. 306 324) macht den — nicht neuen — Vorschlag, Fette durch Behandlung mit Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat und Schwefelsäure zu reinigen und zu bleichen.

A. Koch will fette Oele mit Chromaten oder Permanganaten und Kalk raffiniren (Amerk. P. Nr. 316 663).

Der seit Jahresfrist in den Handel kommende vegetabilische Talg, der Hauptsache nach ein Tripalmitin, verseift sich nach B. Lach¹⁾ mit Kalk unter Hochdruck zwar recht schön; doch sind die erhaltenen Wandelmassen unansehnlich und lassen sich nicht pressen. Die Presstücher verschmieren sich, platzen und, wenn es gelingt, feste Fettsäuren zu erhalten, so sind und bleiben diese grau, trotz aller Wäscherei. Nicht viel besseren Erfolg erzielt man, wenn man die derart gewonnenen Fettsäuren der Destillation unterwirft. Das Destillat ist zwar von schönerem Ansehen, jedoch weich, lässt sich nicht pressen und kann nur als Zusatz verwendet werden. Wenn man jedoch den vegetabilischen Talg als Zusatz bei der Verarbeitung anderer Talge benutzt, so wirkt er fast wie ein Presstalg. Knochenfett, zur Hälfte mit vegetabilischem Talge gemischt, gibt eine schöne Wandelmasse, welche sich leicht pressen lässt und, der Destillation unterworfen, ein gut pressbares Destillat liefert, wenn man einige Kunstgriffe anwendet. Der vegetabilische Talg liefert, für sich verarbeitet, 10 Proc. Glycerin von 28° B. Man thut gut, denselben vor der Verarbeitung einer wiederholten Wäsche mit verdünnter Schwefelsäure zu unterwerfen. — Der Schmelzpunkt des Neutralfettes, immer weit unter jenem der Fettsäure gelegen, schwankt sehr bedeutend und geht bis auf 35° herab. Die Fettsäure tropft meist bei 55° ab; doch steigt bei hellgelber Waare die Temperatur bis nahezu 60° und bei grünem Talge sinkt sie bis 49° herab. Wasser ist in dem Talge oft viel vorhanden; hauptsächlich muss man jedoch auf den Schmutz in den Kanistern Acht haben, welcher häufig in erstaunlicher Menge vorliegt. Erwähnenswerth ist noch der Umstand, dass das auf oben angeführte Weise erhaltene Stearin von geringerem specifischem Gewichte ist, so dass die Kerzen davon grösser gehalten werden müssen.

Nach A. Kind in Mira (*D. R. P. Nr. 30 898) soll die Kühlung von Oeilen allmählich und nach Bedarf in längerer oder kürzerer Zeit bewirkt werden, um eine gute krystallisirte Masse zu erhalten, während bei plötzlicher Abkühlung eine Masse entsteht, aus welcher die festen Fettsäuren nur schwierig abgeschieden werden können. Der hierzu ver-

1) Chem. Zeit. 1885 S. 941.

wendete, innen glatt ausgedrehte Cylinder *a* (Fig. 320 und 321) ist an beiden Enden durch Deckel *b* und *c* verschlossen und aussen mit gegen einander versetzten Rippen *n* versehen, welche beim Einschieben des Cylinders *a* in den mit Wärmeschutzmasse umgebenen Aussencylinder *w* an entsprechende Rippen des letzteren anschliessen. Dadurch werden abwechselnd oben und unten durchbrochene Scheidewände in dem für

Fig. 320.

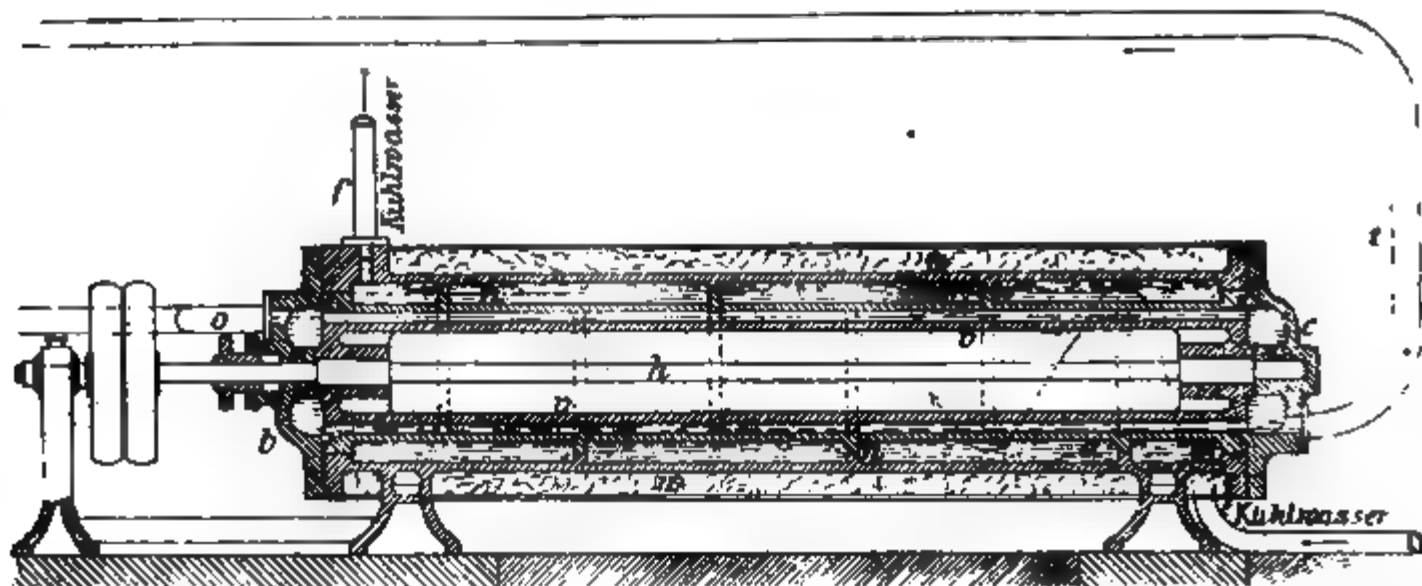


Fig. 321.

den Kaltwassereinlass dienenden Kühlraum derart gebildet, dass das unten bei *e* eintretende Kühlwasser gezwungen wird, nach Richtung des Pfeiles auf und nieder um den Cylinder *a* zu gehen, um oben durch das Rohr *f* den Apparat zu verlassen. Für das zu kühlende Olein ist in dem Cylinder *a* ein enger, ringförmiger Raum durch den zu *a* concentrisch liegenden und durch ein passendes Vorlege mit seiner Achse *h* in langsame Drehung zu versetzenden Cylinder *v* gebildet, um dessen Umfang Rippen *r* angebracht sind, welche bei der Drehung der Achse mit leichtem Drucke die Innenwand des Cylinders *a* streifen. Diese Rippen *r* können entweder gerade sein, oder zweckmässig die Form von steilen Schraubengängen besitzen. Das durch ein Rohr *o* oben in den Deckel *b* eintretende Olein wird bei Drehung der Achse *h* unter starker Abkühlung von aussen in ringsum gleich dünner Schicht durch die Wirkung einer Pumpe der Richtung des zwischen *a* und *w* beständig fließenden Kühlwassers langsam entgegenbewegt, um durch das Rohr *t* nach einem Vorrathsbehälter gedrückt zu werden (vgl. J. 1882. 1073).

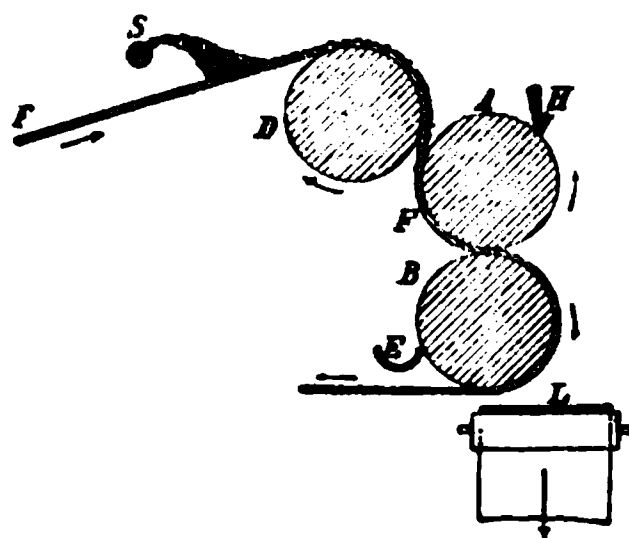
Nach R. H. Smith in Carbondale, Nordamerika (*D. R. P. Nr. 32 012) werden die Paraffin, Stearin u. dgl. enthaltenden Oele in fein zerstäubtem Zustande auf ein endloses, über eine Anzahl Walzen geführtes, durchlässiges Band gesprengt und zwar in einem so stark abgekühlten Raume, dass die genannten Stoffe auf dem Bande gerinnen;

letzteres wird alsdann zwischen zwei Walzen derart gepresst, dass das flüssige Oel aus dem Bande heraustritt und nach unten abtröpfelt, während die festen Stoffe hierbei auf die obere der beiden Walzen übertragen werden, von welcher dieselben durch eine entsprechend gestellte Klinge abgeschabt werden. Zu diesem Zwecke läuft ein endloses Band *F* (Fig. 322) aus Filz o. dgl. über Walzen *D* und *B*. Gegen letztere wird die Presswalze *A* so eingestellt, dass ein ziemlich beträchtlicher Theil des Umfanges der Walze *A* sich mit der Oberfläche des Bandes *F* in Berührung befindet und zwar unter solchem Drucke, dass hierdurch das Oel zum Theile aus dem Bande herausgepresst wird. Die ganze Vorrichtung befindet sich in einem je nach der Beschaffenheit des zur Verwendung kommenden Oeles entsprechend abgekühlten Raume, in welchen das Oel durch ein Rohr *S* unter Druck eingeleitet wird. Während die flüssigen Oele durch das Band hindurchsickern, schliesslich zwischen den beiden Presswalzen *A* und *B* aus demselben

herausgepresst und durch die Rinne *E* abgeführt werden, bleiben die nach und nach erstarrenden, festen Bestandtheile auf der Oberfläche des Bandes liegen und werden von hier beim Pressen des Bandes zwischen den Walzen auf *A* übertragen, von wo sie durch eine Klinge *H* von der Walze *A* abgestreift werden und auf ein Transportband *L* fallen, welches sie nach einer geeigneten, ausserhalb gelegenen Ablagestelle befördert.

Verseift man nach M. Gröger¹⁾ Talgfettsäuren mit Kalilauge und erwärmt die wässrigen Seifenlösungen mit Kaliumpermanganat, so wird dieses entfärbt. Filtrirt man die alkalische Lösung vom Mangan-niederschlage ab und säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, so entsteht stets eine Fällung von unlöslichen Säuren, während flüchtige Fettsäuren (vorwiegend Essigsäure) in Lösung bleiben. Der Schmelzpunkt der unlöslichen Säuren ist bei Anwendung einer geringeren Menge Kaliumpermanganat höher (weit über dem Schmelzpunkte der angewendeten Fettsäuren gelegen) und wird bei grösserer niedriger. Mit dem Sinken des Schmelzpunktes der unlöslichen Säuren des Oxydationsproduktes nimmt die Menge der gebildeten löslichen Säuren zu. Die unlöslichen Säuren erweisen sich als Gemenge von Oxyfettsäuren von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O_p$, z. B. $C_{26}H_{52}O_6$. Das Molekulargewicht dieser Säuren, bezieh. der Kohlenstoffgehalt ist bei Anwendung von wenig Kaliumpermanganat grösser als bei Verwendung grösserer Mengen, so zwar, dass sich zuerst an Kohlenstoff reiche Oxyfettsäuren bilden, welche bei fortgesetzter Oxydation in einfachere Verbindungen sich spalten.

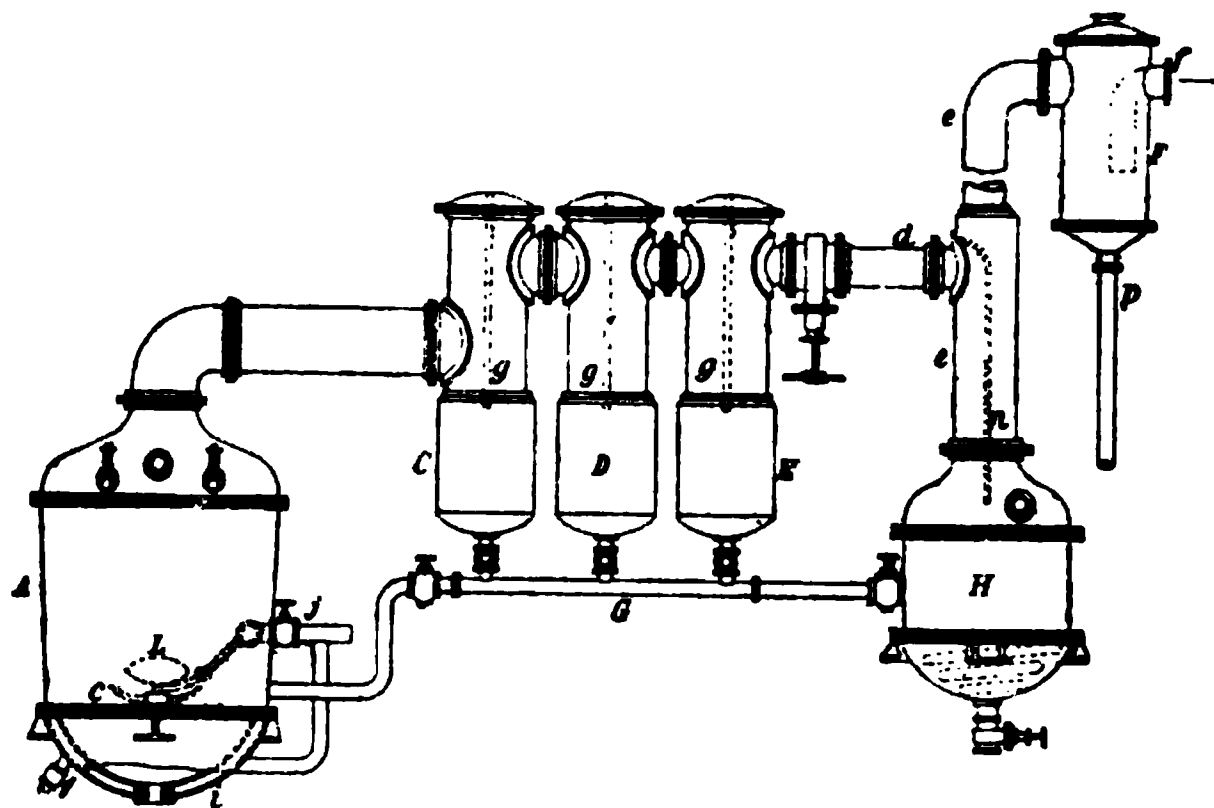
Fig. 322.



1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1268.

F. H. Houghton in New-York (*D. R. P. Nr. 32 743) will Glycerin im luftverdünnten Raume destilliren und reinigen. Zu diesem Zwecke ist der untere Theil des Destillirkessels *A* (Fig. 323) mit Dampfmantel *i* versehen. Ausserdem zweigt sich von dem Dampfrohre *j* ein mit Gelenken und Schwimmer *L* versehenes Rohr ab, dessen vierarmige Ausströmungsvorrichtung *c* nach Art des Segner'schen Rades drehbar ist. Bei der Destillation strömt daher der passend

Fig. 323.



175° heisse Wasserdampf in die obere Schicht des Glycerins und befördert dessen Destillation. Die gebildeten Dämpfe gehen durch die Kühler *C*, *D* und *E*, werden hier durch die Querwände *g* gezwungen, bis fast auf den Boden der einzelnen Behälter zu gehen, um schliesslich durch Rohr *d* in das Standrohr *e* zu treten. Der noch übrig bleibende Wasserdampf geht um die Wand *n* in den Einspritzkühler *F'*, welcher in bekannter Weise mit einem 10 Meter langen Fallrohre *p* und durch den Stutzen *f* mit der Luftpumpe verbunden ist. Das in den Apparaten *C* bis *E* verflüssigte Glycerin wird durch Rohr *G* in den mit Dampfschlange versehenen Kessel *H* abgelassen, um hier bei etwa 80° das überschüssige Wasser u. dgl. abzutreiben, kann aber auch bei Betriebsstörungen in den Kessel *A* zurückgeführt werden (Amer. P. Nr. 306 832).

Nach F. Meilly in Görlitz (*D. R. P. Nr. 34 309) werden zur Destillation besonders stark Salz haltiger Glycerinrohlaugen dieselben mit 3 bis 5 Proc. Magnesiumoxychlorid, welches auf 40 Th. Magnesia 95 Th. Chlormagnesium enthält, gemischt. Da man je nach der Reinigung bald saure, bald alkalische Laugen zur Glyceringewinnung erhält, so empfiehlt es sich, in dem ersten Falle zuerst das Chlormagnesium, im anderen zuerst die Magnesia einzurühren. Es wird nun der Masse die erforderliche Menge Sand zugesetzt, so dass man bei fort-

gesetztem Trocknen und Rühren eine poröse, trockene, oder eine schwer trocken werdende dickteigige, kleinstückige Masse erhält. Dieselbe wird in Retorten gefüllt und durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf das Glycerin überdestillirt.

Nach J. W. Freestone in London (Engl. P. 1885 Nr. 7573) sollen zur Gewinnung von Glycerin und Fettsäuren die Fette mit 50 Proc. Wasser und 1 Proc. Magnesia unter einem Drucke von 8 Atmosphären erhitzt werden.

Zur Bestimmung des Glycerin in Leinölfirnis u. dgl. werden nach W. Fox ¹⁾ 5 Grm. Oel verseift, die Seife wird durch Salzsäure zersetzt, worauf nach einigem Stehen die saure, das Glycerin enthaltende Flüssigkeit von den unlöslichen Fettsäuren abfiltrirt wird. Die Glycerinlösung wird stark alkalisch gemacht und darauf mit Krystallen von Kaliumpermanganat versetzt, bis die Flüssigkeit hellroth bleibt. Zur Zersetzung des überschüssigen Permanganates wird dann etwas Natriumsulfit zugegeben, von dem Manganoxyde abfiltrirt, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und bis nahe zum Sieden erhitzt; schliesslich versetzt man die Lösung mit Chlorcalcium. Wird hierdurch ein weisser Niederschlag gebildet, so war Glycerin zugegen; derselbe zersetzte sich im Sinne der Gleichung $C_3H_8O_3 + 3O_2 = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3H_2O$. Der oxalsaure Kalk kann durch Glühen in kohlsauren Kalk übergeführt werden: 100 Th. des letzteren entsprechen 92 Th. Glycerin.

Nach Versuchen von R. Benedikt und R. Zsigmondy ²⁾ gibt das Verfahren v. d. Becke's (J. 1880. 831) zu niedrige Zahlen, weil Glycerin verdunstet. Beim Verfahren von David (J. 1882. 1038) ist die Verseifung unvollständig, während für Triglyceride die von Zulkowsky (J. 1883. 1155) vorgeschlagene Berechnung des Glycerins aus dem Fettsäuregehalte brauchbar ist. Der Glyceringehalt sehr verdünnter wässriger Lösungen lässt sich weder aus deren Dichte, noch aus ihrem Brechungsvermögen finden, wogegen die Bestimmung mit Permanganat noch gelingt, wenn die Verdünnung nicht grösser als etwa 1:2000 ist. 0,2 bis 0,5 Grm. Glycerin werden in 200 bis 500 Kubikcentim. Wasser gelöst, mit 10 Grm. Kalihydrat und darauf bei gewöhnlicher Temperatur mit so viel einer 5procentigen Permanganatlösung versetzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich gefärbt ist. Statt dessen kann man auch fein gepulvertes Permanganat eintragen. Sodann erhitzt man zum Kochen, wobei Manganhyperoxyd ausfällt und die Flüssigkeit roth wird, und setzt so viel wässrige Schwefligsäure hinzu, als zur vollständigen Entfärbung nothwendig ist. Man filtrirt durch ein glattes Filter von solcher Grösse, dass es mindestens die Hälfte der ganzen Flüssigkeit auf einmal aufnehmen kann, und wäscht mit siedendem Wasser sehr gut aus. Die letzten Waschwässer sind häufig durch etwas Manganhyperoxyd getrübt;

1) The Oil- and Colourm. Journ. 1884 S. 1404.

2) Chem. Zeit. 1885 S. 976.

diese Trübung verschwindet aber bei dem nun folgenden Ansäuern mit Essigsäure, indem die dadurch frei werdende Schwefligsäure zur Wirkung gelangt. Man erhitzt zum Sieden und fällt mit essigsaurem Kalk. Der Niederschlag enthält ausser oxalsaurem Kalk stets noch Kieselsäure und häufig auch Gyps. Man darf denselben deshalb nach dem Glühen nicht als reinen kohlen sauren Kalk bezieh. als Calciumoxyd ansehen, sondern nimmt die Bestimmung des darin enthaltenen oxalsauren Kalkes am besten mittels Titration entweder mit Permanganat in saurer Lösung, oder nach dem Glühen alkalimetrisch vor. Der geglühte Niederschlag wurde in $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure gelöst und die Flüssigkeit mit Dimethylanilinorange als Indicator und $\frac{1}{4}$ -Normalnatronlauge zurücktitrirt. Statt angewendeten 91 Proc. wurden in 4 Versuchen 90,3 bis 92,7 Proc. Glycerin gefunden. Von wässerigem Glycerin muss man entsprechend mehr verwenden. — Zur Bestimmung des Glyceringehaltes von Fetten wird das Fett mit Kalihydrat und reinem Methylalkohol verseift, der Alkohol durch Abdampfen verjagt, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und die Seife mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Dann erwärmt man, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben. Bei flüssigen Fetten setzt man nun zweckmässig etwas Paraffin hinzu, um die obenauf schwimmenden Fettsäuren bei dem nun folgenden Abkühlen, welches durch Einstellen der Schale in kaltes Wasser erfolgt, zum Erstarren zu bringen. Man filtrirt in einen geräumigen Kolben ab, wäscht gut nach, neutralisirt mit Kalilauge, setzt 10 Grm. Kalihydrat hinzu und verfährt weiter wie bei der Glycerinbestimmung. Aethylalkohol ist weniger empfehlenswerth, weil derselbe unter Umständen durch Permanganat in Oxalsäure übergeht. Die in der zur Oxydation verwendeten Flüssigkeit enthaltenen löslichen Fettsäuren haben keinen Einfluss auf das Endergebniss. Die Menge des Fettes, welche man zu einer Bestimmung verwendet, wird so gewählt, dass darin etwa 0,2 bis 0,3 Grm. Glycerin enthalten sind. Von den gewöhnlichen Fetten nimmt man somit 2 bis 3 Grm., von an Glycerin armen bis zu 10 oder 20 Grm. In dieser Weise untersucht, gab Olivenöl 10,2 bis 10,4, Leinöl 9,5 bis 10, Cocosöl 13,3 bis 14,5, Talg 9,9 bis 10,2, Butter 11,6, Japanwachs 10,3 bis 11,2 Proc. Glycerin. — Bienenwachs enthält kein Glycerin, Fett im Durchschnitt 10 Proc. Multiplicirt man somit die Glycerinausbeute mit 10, so erhält man den procentischen Gehalt an Fett. Ist der Talgzusatz gering, wie z. B. bei käuflichem weissen Bienenwachs, so nimmt man etwa 10 Grm. zur Untersuchung: 11,142 Grm. eines solchen lieferten z. B. 0,125 Grm. Glycerin, entsprechend 11,2 Proc. Talg. Dies stimmt mit der Angabe Robineaud's überein, dass weisses Wachs zu Fabrikationszwecken mit etwas Talg versetzt wird.

E. Börnstein¹⁾ bespricht die Oxydation des Glycerins in alkalischer Lösung.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 3357.

Schmiermittel.

Die Hauptproduktion von Harz hat nach P. Huth ¹⁾ ihre Heimath in Amerika und zwar in Nord- und Süd-Carolina und scheint dort geradezu unerschöpflich zu sein, wenn man in Betracht zieht, wie schmal der Küstenstrich ist, auf den sie sich erstreckt. Das Rohharz wird aus kupfernen Blasen destillirt um Terpentinöl zu gewinnen, das zurückbleibende Harz wird namentlich zur Wagenfettfabrikation verarbeitet. Diese beschränkte sich anfangs hauptsächlich auf die Destillation von Rohölen, welche mit Kalkstaub gemischt direkt zur Fettfabrikation dienten. Es wird dieses Verfahren jetzt noch häufig zur Darstellung von Fett angegeben, es ist jedoch einleuchtend, dass bei dieser Verarbeitung aller überschüssiger Kalk, sowie Sand u. dgl. in der Schmiere verbleiben und nicht gerade dazu beitragen, dieselbe zu verbessern. Man bereitet sich deshalb zuerst eine sogenannte Composition oder Mutter-schmiere auf warmem Wege und nimmt dazu einen Ueberschuss von Kalk und besonders dickflüssige, harzsäurereiche Oele. Man könnte diese Verbindung wohl auch als basisch harzölsauren Kalk bezeichnen. Dieser bildet eine dunkelbraune, dickflüssige Masse, welche sich an der Luft stark oxydirt, dadurch zähe und dick wird und auch von dem gelösten Kalke sich theilweise wieder scheidet. Alle Unreinigkeiten aber, sowie überschüssig zugesetzter Kalk setzen sich schon beim Kochen der Mutter-schmiere im Kessel zu Boden. Diese bildet die Grundlage für die meisten Wagenfettsorten und wird auf kaltem Wege weiter verarbeitet. Um nun eine geschmeidige, möglichst von unorganischen Stoffen freie Schmiere zu erzielen, braucht man nur 16 bis 20 Proc. der Mutter-schmiere mit ungefähr 66 bis 70 Proc. Harzöl und 10 Proc. Paraffinöl zusammenzurühren. Die Mischung wird dann, je nach der Temperatur und der Art des verwendeten Harzöles, schon nach 2 bis 5 Minuten zu einer halbtransparenten, salbenartigen Masse gestehen, welche nach 10 bis 12 Stunden die Festigkeit von Schweinefett bekommt und als eine saure harzölsaure Kalkseife zu betrachten sein dürfte. — Bei der Destillation des Harzöles zur Schmierölbereitung handelt es sich zunächst darum, ein möglichst harzsäurefreies, nicht brandiges Oel zu erzeugen. Durch einen Zusatz von Kalk oder anderen Alkalien kann man erstere Eigenschaft erzielen, erhält dafür aber unverhältnissmässig viele Brandöle. Ueberhitzter Dampf wirkt, wie andere mechanische Hilfsmittel, nicht zersetzend genug auf die Harzsäuren ein, und die Oele sind in Folge dessen zu dickflüssig. Man ist deshalb bis jetzt bei dem ursprünglichen Destillationsverfahren mehr oder weniger stehen geblieben. Der an und für sich praktisch erscheinende continuirliche Destillationsapparat hat sich nicht bewährt, weil nach kurzer Zeit die Harze in der Retorte so zähflüssig werden, dass sie sich durch die Dämpfe aufblähen und zuletzt die Kühlrohre verstopfen. Am meisten sind die gusseisernen Re-

1) Techniker 1885 S. 282.

torten in Gebrauch, welche aus einem Obertheil mit dem Rüssel und dem Mannloch, und einem Unterkessel bestehen. Beide sind durch Schrauben verbunden und durch einen Kitt aus Eisenfeilspähnen, Chlorammonium und Essig dicht gemacht. Der Unterkessel ist halbkugelförmig und meistens für einen Inhalt von 3000 Kilogrm. berechnet. Zur Herstellung der dickflüssigen Oele bedient man sich kleinerer Apparate von ungefähr 1500 Kilogrm. Inhalt. Je flacher der Apparat ist, desto weniger Brandöle wird man erhalten, doch muss sehr langsam destillirt werden. Man ist deshalb gezwungen, das Rohöl einer zweiten Destillation zu unterwerfen, wodurch es weniger verseifbar wird und heller in Farben ausfällt, sofern man nur die besten Theile des Rohöles verwendet. Die zweite Destillation bedingt gleichfalls eine Neubildung von leichten Kohlenwasserstoffen und Brandölen, deshalb werden davon auch nur bestimmte Mengen zum Raffiniren herausgenommen. Diese Refination geschieht durch Natronlauge entweder warm oder kalt, um alle im Rohöl enthaltenen Harzsäuren zu entfernen, das Oel vor dem Nachdunkeln zu bewahren und es neutral zu machen. Das auf diese Weise behandelte Oel wird noch mit Wasser gewaschen und mit Dampf gekocht, um die leichten Oele zu verdunsten. Dasselbe zeigt nach solcher Behandlung nur noch schwache Neigung zur Sauerstoffaufnahme; eine Verharzung tritt nur bei sehr feiner Zertheilung an der Luft ein.

H. Krätzer¹⁾ gibt folgende Vorschriften zur Herstellung von Wagenfett: Man löscht 10 Kilogrm. Kalk mit 3,2 Kilogrm. Wasser und erwärmt in einem eisernen Kessel 12,5 Kilogrm. Harzöl so lange, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln; ist dies der Fall, so gibt man nach und nach bei gelindem Feuer den gelöschten Kalk hinzu und rührt so lange Alles tüchtig, bis ein gleichmässiger knollenfreier Teig entstanden ist, der von einem hölzernen Rührscheit nur schwer abfällt. Auf diese Weise erhält man das sogen. „Mutterfett“, aus welchem man die verschiedenen Wagenfette herstellt. So mengt man 30 Kilogrm. Harzöl mit 5 Kilogrm. Mutterfett. Das so hergestellte blaue Wagenfett, welches gewöhnlich „belgisches Patentfett“ genannt wird, verlangt man zu einem billigen Preise, weswegen die Unsitte herrscht, dasselbe zu „füllen“, d. h. man krükt dem Fette 20 bis 50 Proc. Talk hinzu. Durch Färben mit einer alkalischen CurcumaLösung erhält man daraus das sogen. gelbe Wagenfett. In gleicher Weise können Paraffinöl und Theeröl behandelt werden.

Zur Herstellung der englischen Wagenfette wird nach A. Ihl²⁾ aus Harzöl zunächst der sogen. „Ansatz“ gekocht. Hierzu wird Harzöl mit Kalkhydrat 8 bis 12 Stunden lang gekocht, bis eine gleichförmige chocoladefarbige Masse entsteht, welche dann im Stande ist, die 12fache Menge Harzöl in salbenartiges Wagenfett zu verwandeln. Ihl findet nun, dass harzsaurer Kalk von warmem Harzöle gelöst wird und

1) Badische Gewerbezeit. 1885 S. 434.

2) Chem. Zeit. 1885 S. 1554.

dass dieses dann beim Abkühlen erstarrt. Er hält auch die Löslichkeit des harzsauren Kalkes im Harzöle als die Ursache des Erstarrens des letzteren. Wenn sich auch im Ansatz die im Harzöle vorhanden gewesenen Säuren in Form von harzsaurem Kalk vorfinden, so ist doch die grösste Menge Calciumhydrat in fein vertheiltem Zustande zugegen, welcher Verbindung auch vornehmlich das Stocken zuzuschreiben sein wird, indem sich zuerst harzsaurer Kalk bildet, der sich in den flüssigen Kohlenwasserstoffen in theilweiser Lösung hält. Wendet man daher Calciumhydrat in fein vertheilter Form an, so wird die Erstarrung des Harzöles gerade so vor sich gehen wie mit dem Ansatz und man hat eine mühevollen Arbeit erspart.

Nach C. Roth in Berlin (D. R. P. Nr. 30 787) werden 100 Kilogramm. der über 300° siedenden Kohlenwasserstoffe des Erdöles oder Braunkohlentheeröles mit 5 Kilogramm. 80procentiger Essigsäure in Holzbottichen $\frac{1}{2}$ Stunde lang gemischt und dann bis zur vollkommenen Schichtung beider Flüssigkeiten stehen gelassen. Hierauf wird das Oel mittels eines Hebbers oder einer anderen Ablaufvorrichtung entfernt und in einem besonderen Gefässe so lange mit Wasser behandelt, bis die saure Reaction verschwunden ist. Um die letzten Antheile Säure zu entfernen, wird das Oel mit 10 Proc. Natronlauge von 1,4 spec. Gew. durchgeschüttelt, hierauf von letzterer getrennt und dann mit Wasser vollkommen ausgewaschen. Ist das ursprünglich angewendete Oel nicht sehr Harz haltig gewesen, so kann die angewendete Menge Essigsäure noch einmal benutzt werden. Die Wirkung der Essigsäure besteht darin, dass sie bei der angeführten Concentration die harzigen Körper aufnimmt, insofern sich dieselben beim Verdünnen mit Wasser als weisse Flocken ausscheiden.

Maury jun. empfiehlt dagegen nach einem französischen Patente Gemische von Mineralölen mit Pflanzenölen, welche durch Alkalicarbonat verseift werden, als „Oleat Maury“ zum Einfetten der Wolle.

Das Schmiermittel von J. Seeger, bestehend aus 50 Liter Wasser, 0,75 Liter Spiritus, 3,5 Kilogramm. Seife, 1,25 Kilogramm. Talg, 0,75 Liter Terpentinöl, 1,25 Liter Leberthran und 75 Liter Rüböl soll sich bewähren ¹⁾.

Um bei der Gewinnung von Schmier- und Einfettungsölen durch Destillation von Erdöl oder Braunkohlentheerölen die Zersetzung derselben zu hindern, sollen sie nach C. Roth und A. Parrisius in Berlin (*D. R. P. Nr. 31 687) durch die unter 300° siedenden Bestandtheile der Mineralöle übergetrieben werden. Die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe werden zu diesem Zwecke in einen Kessel gebracht, welcher etwa zur Hälfte damit gefüllt wird. Nachdem der Kesselinhalt durch Erhitzen eine Temperatur von etwa 300° erreicht hat, lässt man Erdöl oder Benzin durch ein Rohr ein, welches in Windungen nahe an dem Kesselboden sich hinzieht und an der dem letzteren zugekehrten Seite

1) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1885 Heft 3.

mit Austrittsöffnungen für das Erdöl oder Benzin versehen ist. Die Dämpfe aus denselben reissen nun die schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffe mit hinüber, ohne indessen die harzigen oder Asphalt ähnlichen Produkte mit sich zu führen. Behufs Trennung der schwerflüchtigen Oele vom leichtflüchtigen Erdöl oder Benzin kann man am Dome des Kessels in bekannter Weise Abzugsrohre in verschiedener Höhe anbringen. Die leichtflüchtigen Bestandtheile entweichen an den höchsten, die schwerflüchtigen an den niedrigsten Stellen. Will man dies nicht in Anwendung bringen, so fängt man das gesammte Destillat in einem besonderen Kessel auf und erhitzt dasselbe in diesem auf etwa 300°. Die leichtflüchtigen Bestandtheile entweichen dann, während das schwerflüchtige Schmieröl zurückbleibt. Bei Verarbeitung von Braunkohlenölen kann man an Stelle von Erdöl oder Benzin die leichtflüchtigen Produkte der Braunkohlenöle selbst anwenden.

Nach Finkener¹⁾ lässt sich Mineralöl in Harzöl durch die verschiedene Löslichkeit in einem Gemische von 10 Maassth. Alkohol von 1,818 spec. Gew. bei 15,6° und 1 Maassth. Chloroform nachweisen. Harzöle lösen sich bei 23° in 10 Th. dieses Gemisches auf, Mineralöle selbst nicht in 100 Th.

Zum Nachweise von fetten Oelen in Mineralölen versetzt F. Lux²⁾ etwa 5 Kubikcentim. des Oeles in einem Reagenscylinder mit etwas Natronhydrat, erhitzt zum Sieden und erhält etwa 1 bis 2 Minuten lang darin. Sind mehr als 10 Proc. fettes Oel vorhanden, so erstarrt die Flüssigkeit beim Abkühlen. Um selbst 2 Proc. fettes Oel nachzuweisen, nehme man zwei mittelgrosse Bechergläser, von denen das eine sich derart in das andere schieben lässt, dass die beiden Böden etwa 1 bis 2 Centim. von einander abstehen. Man bringt sodann in das weitere Becherglas so viel geschmolzenes Paraffin, dass, wenn man das engere Glas in das weitere setzt, das Paraffin in dem engen, zwischen den Seitenwandungen befindlichen, ringförmigen Raume etwas über der halben Höhe steht; in das innere Becherglas gibt man so viel Paraffin, dass sich die beiden Flüssigkeitsspiegel annähernd in gleicher Höhe befinden. Ein in das innere Becherglas eingehängtes Thermometer zeigt die Temperatur, welche man auf etwa 200 bis 210° zu halten hat, an. Zwei Reagenscylinder werden mit einigen Cubikcentimeter des zu prüfenden Oeles versehen und in das eine einige Schnitzelchen Natrium, in das andere ein Stängelchen Natronhydrat gegeben, so dass letzteres etwa 1 Centim. hoch von dem Oele überdeckt ist. Die beiden Reagenscylinder werden in das Paraffinbad gestellt und die Zeit bemerkt; man lässt dieselben 15 Minuten lang ruhig in dem Bade verweilen, nimmt sie dann heraus, wischt das anhängende Paraffin ab und stellt sie zum Abkühlen hin. Enthält das zu untersuchende Mineralöl auch nur 2 Proc. fettes Oel, so erstarrt in dem einen oder in dem anderen Röhrchen, in der

1) Mittheil. aus den kgl. techn. Versuchsanstalten 1885 S. 160.

2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 357.

Regel aber in beiden, das Oel nach erfolgter Abkühlung zu einer mehr oder weniger zähen Gallerte.

Zum Nachweise von Mineralöl oder Harzöl in Olein oder Walkfett werden nach Focke¹⁾ 20 Grm. der Probe mit 8 bis 10 Grm. Kalihydrat und 50 Kubikcentim. Alkohol versetzt; dann wird der Alkohol verdampft, in Wasser gelöst und durch Salzsäure zersetzt. Sobald die ausgeschiedenen Fettsäuren eine klare Schicht bilden, lässt man erkalten, zieht darauf die saure wässerige Lösung mittels Heber möglichst weit ab, mischt die Fettsäuren von neuem mit kaltem oder lauwarmem Wasser gut, lässt absetzen, entfernt das Wasser und wiederholt dies so oft, bis das Wasser keine saure Reaction mehr zeigt. Die Fettsäuren bezieh. das Gemisch derselben mit etwa vorhandenen Kohlenwasserstoffen werden in Aether gelöst, die Lösung wird filtrirt, der Aether durch Destillation oder Verdunsten entfernt und das Gewicht des Rückstandes bestimmt. Da kein völlig gleichbleibendes Gewicht zu erzielen ist, so thut man gut, das Erwärmen zu unterlassen, sobald die Gewichtsabnahme nach je $\frac{1}{4}$ stündigem Erwärmen sich nur noch in Centigramm bewegt. Bei Oleinen erhält man gewöhnlich 97 bis 98 Proc. der angewendeten Substanz, bei den Walkfetten dem höheren Gehalte an neutralem Fett entsprechend weniger. Etwa 10 Grm. des Fettsäuregemisches werden nun in einem geräumigen Kolben gewogen und in 50 Kubikcentim. Alkohol gelöst; der Lösung wird nach Zusatz von etwas Phenolphthalein tropfenweise starke Natronlauge (1 : 3), bis ein kleiner Ueberschuss an Natron vorhanden ist, und dann, bevor sie erstarrt, 100 Kubikcentim. leicht siedendes (bis 80°) Benzin zugesetzt. Nachdem man die Flüssigkeiten durch kräftiges Schütteln gemischt hat, lässt man sich die Alkohol- und die Benzinätherlösungen trennen, setzt, sobald dies geschehen, etwa 500 Kubikcentim. Wasser zu, mischt die Flüssigkeit durch Schwenken und gelindes Schütteln einige Male und stellt dann zur Klärung bei Seite. Ist dieselbe erfolgt, so wird die wässerige Seifenlösung mittels Heber fast vollständig abgezogen und die Benzinätherlösung nochmals in gleicher Weise mit etwa 300 Kubikcentim. Wasser behandelt. Die ätherische Lösung wird sich jetzt meist nicht vollständig klären; um eine klare Lösung zu erhalten, entfernt man mittels Heber den grössten Theil der wässerigen Lösung und lässt dann in dünnem Strahle unter kreisender Bewegung 10 Kubikcentim. Alkohol in die ätherische Lösung laufen. Nach 5 bis 10 Minuten hat sich die Benzinschicht vollständig geklärt, so dass man den grössten Theil derselben klar abgiessen, den Rest mittels Scheidetrichter von der wässerigen Seifenlösung trennen kann. Statt der zugefügten 100 Kubikcentim. Benzin wird man gewöhnlich 80 bis 85 Kubikcentim. klare Lösung erhalten; man bringt dieselbe in ein grosses, hohes Uhrglas, welches man in ein weites flaches stellt, und verdunstet das Benzin durch gelindes Erwärmen. — Diese Titration der Fettsäuren bietet zugleich eine Prüfung der Mineralölbestimmung, da die

1) Repert. der Chemie 1885 S. 350.

Summe der erhaltenen beiden Gewichtsmengen annähernd 100 sein muss. Für die vollständige Untersuchung der Oleine, namentlich aber der Walkfette, ist das Auswaschen unerlässlich, da beide Produkte (namentlich die Walkfette) neben Fettsäuren oft nicht unerhebliche Mengen neutraler Fette enthalten. Den Procentgehalt an letzteren bestimmt man in der Weise, dass man auch in der ursprünglichen Substanz durch Titration den Gehalt an Fettsäure bestimmt, die erhaltene Menge von derjenigen abzieht, welche man durch Titration der abgeschiedenen Fettsäuren erhält, und den Unterschied durch 95 dividirt. 100 Th. verschiedener von Tuchfabrikanten zum Einfetten der Wolle verwendeter Baumöle gaben nämlich annähernd 95 Th. Fettsäuren.

Zur Bestimmung von Harzöl oder Mineralöl in anderen Oelen werden nach Th. Morawski und H. Demski¹⁾ 10 Grm. des Oeles in einem Kolben mit 50 Kubikcentim. Alkohol versetzt und 5 Grm. Kaliumhydrat hinzugefügt, welches in möglichst wenig Wasser gelöst wurde; man erhitzt nun am Rückflusskühler $\frac{1}{2}$ Stunde lang, fügt dann dem Kolbeninhalte 50 Kubikcentim. Wasser zu und kühlt die Flüssigkeit durch Einstellen in kaltes Wasser rasch ab. Hierauf wird sie im Scheidetrichter mit Petroleumäther geschüttelt und, nachdem sich die beiden Flüssigkeiten getrennt haben, die untere Flüssigkeitsschicht so vollständig als möglich abgezogen. Die Petroleumätherschicht wäscht man wiederholt mit Wasser, ohne jedoch dieses mit der abgezogenen Flüssigkeit zu vereinigen und lässt endlich das Wasser so vollständig als möglich ab. Aber selbst bei der grössten Vorsicht werden beim Ablassen des Petroleumäthers noch Wassertropfen mitgerissen. Deshalb lässt man diesen nicht sofort in den gewogenen Kolben fliessen, in welchem der Petroleumäther abgetrieben werden soll, sondern in einen anderen trockenen Kolben, an dessen Wänden sich die Wassertropfen sammeln. Giesst man nun erst aus diesem Zwischenkolben den Petroleumäther in den gewogenen Kolben, so wird das Wasser zurückgehalten. Die einmal behandelte Flüssigkeit wird in derselben Weise bis zur Erschöpfung mit Petroleumäther ausgezogen und dieser ebenfalls in angegebener Weise in den gewogenen Kolben befördert. — Um rasch zu erkennen, ob das unverseifte Fett Harz- und Mineralöl ist, kann man es mit dem gleichen Volumen Aceton zusammenbringen; mischen sich die beiden Flüssigkeiten beim Schütteln vollständig, so ist es ein Harzöl oder ein Gemenge von Mineralöl mit viel Harzöl, wenn nicht, so ist es Mineralöl oder ein Gemenge desselben mit wenig Harzöl. Ausserdem kann man einen Alkohol von 0,95 Dichte vorrätig halten, in welchem Harzöle unter-sinken, Mineralöle nicht. — Ausser der Bestimmung eines Gehaltes an unverseifbarem Fette, handelt es sich auch oft darum, zu ermitteln, welches Pflanzenöl (verseifbare Fett) überhaupt in dem Gemische mit Mineral- bezieh. Harzöl vorhanden ist. Die Ermittlung der Natur dieser Oele kann nun entweder unmittelbar mit dem ursprünglichen Oelgemische

1) Dingl. polyt. Journ. 258 S. 39.

ausgeführt werden (Jodzahl und Verseifungswerth), wie es zur Untersuchung vorliegt, oder mit den Fettsäuren, wenn nach der Verseifung das unverseifbare Fett durch Ausziehen entfernt wurde. Im letzteren Falle wird die Seifenlösung benutzt werden, welche bei der Bestimmung des unverseiften Fettes zurückbleibt, in der man durch Zusatz einer Säure die Fettsäuren abscheidet und diese einer Untersuchung unterwirft. Diese Untersuchung kann sich erstrecken auf Verseifungswerth, Schmelz- und Erstarrungspunkt und Ermittlung der Jodzahl nach H ü b l (vgl. J. 1884. 1167). Bezüglich der letzteren war es nothwendig, eine Reihe von Bestimmungen auszuführen, um die Jodzahlen für die freien Fettsäuren kennen zu lernen, da H ü b l nur die Jodzahlen für Neutralfett ermittelte. Die Verf. schieden daher aus einer Reihe von reinen Fetten die darin enthaltenen fetten Säuren ab und bestimmten für diese die Jodzahlen:

Fettsäuren von		
Rüböl	96,3 bis 99,02	
Erdnussöl	95,5 " 96,9	
Sesamöl	108,9 " 111,4	
Cottonöl	110,9 " 111,4	
Leinöl	155,2 " 155,9	
Hanföl	122,2 " 125,2	
Ricinusöl	86,6 " 88,3	
Rindstalg	25,9 " 32,8	
Cocosnussöl	8,39 " 8,79	
Palmkernfett, raff.	3,6 " 4,7	
Knochenfett, raff.	55,7 " 57,3	
Palmkernfett, roh	12,07	
Knochenfett, roh	57,4	
Olivenöl	86,1	

Zu diesen Bestimmungen ist es nicht nöthig die Fettsäuren, wie H ü b l sonst vorschreibt, in Chloroform zu lösen, sondern es genügt, die H ü b l 'sche Jodlösung unmittelbar auf die Fettsäuren einwirken zu lassen. Der Leichtigkeit wegen, mit welcher sich die Jodzahl ermitteln lässt, wird diese einen werthvollen Beitrag bilden zu den Angaben, aus welchen man, nach den Eigenschaften der abgeschiedenen Fettsäuren, auf das im ursprünglichen Oelgemische enthaltene verseifbare Fett Schlüsse zieht. — Will man aus der Jodzahl des im ursprünglichen Oelgemische enthaltenen und daraus abgeschiedenen, unverseifbaren Fettes (Harz- oder Mineralöles) und aus der Jodzahl des Oelgemisches die Jodzahl des verseifbaren Fettes durch Rechnung ableiten, so kann dazu folgende Formel dienen. Bedeutet J die Jodzahl des verseifbaren Fettes, J₁ die Jodzahl des Oelgemisches, J₂ diejenige des unverseifbaren Antheiles, a die Procentzahl an verseifbarem, b die Procentzahl an unverseifbarem Fett, so ergibt sich der Ausdruck: $J = (100 J_1 - b J_2) : a$. Da sie es für nöthig hielten, festzustellen, ob das aus dem Gemische ausgeschiedene, unverseifbare Fett dieselbe Jodzahl gibt wie das Mineral- oder Harzöl, bevor es dem Oelgemische angehörte, machten sie einige diesbezügliche Versuche. Mineralöle wurden auf ihre Jodzahl geprüft, dann mit verseifbaren Oelen gemischt, aus diesen abgeschieden und wieder die Jodzahl ermittelt. Die

Unterschiede zwischen den beiden so ermittelten Jodzahlen waren hietei immer so gering, dass sie das Ergebniss dieses Verfahrens nicht beeinflussen. Vorzuziehen bleibt übrigens das zuerst beschriebene Verfahren, welches sich der abgeschiedenen Fettsäuren bedient, aus dem Grunde, weil man dieses Material auch gleichzeitig zur Bestimmung von Schmelz- und Erstarrungspunkt verwenden kann, welche Angaben wichtige Anhaltspunkte zur Erkennung der Fette liefern. — Die Ermittlung der Jodzahlen der freien Fettsäuren im Anschlusse an die übrigen bekannten Methoden kann auch gute Dienste leisten bei Lösung der Frage, aus welchen Fetten eine zur Untersuchung vorliegende Seife erzeugt wurde.

Zur Bestimmung von Harzölen in Mineralölen prüften H. Demski und Th. Morawski¹⁾ nach dem Vorschlage von Valenta (vgl. J. 1884. 1180) fünf verschiedene Harzöle im doppelten Volumen eines optisch indifferenten Lösungsmittels gelöst im 100-Millimeter-Rohr unter Anwendung des Halbschattenapparates von Schmidt u. Haensch; dieselben gaben folgende Rechtsdrehungen²⁾: 48,3°, 12,4°, 20,1°, 53,8° bezieh. 58,1°. Von den nach dieser Richtung untersuchten Mineralölen zeigte nur eines eine geringe Rechtsdrehung von 1,2°, während alle anderen den polarisirten Lichtstrahl nicht ablenkten. Die Unterschiede in den Hübl'schen Jodzahlen zeigten sich ebenso wenig für eine auch nur annähernde quantitative Bestimmung geeignet. Nehmen wir z. B. an, ein Mineralöl, dessen Jodzahl 12 beträgt, sei mit 20 Proc. eines Harzöles gemengt, dessen Jodzahl 45 ist, so berechnet sich für dieses Gemenge die Jodzahl mit 18,6, mit 30 Proc. desselben Harzöles die Jodzahl 21,9. Nun gab aber ein schwedisches Schieferöl, welches als Schmiermittel verkauft wurde und keine Rechtsdrehung zeigte, somit frei von Harzöl war, eine Jodzahl von 21,4. Andererseits zeigte z. B. ein kaukasisches Mineralöl eine Jodzahl von 4 und würde daher noch grössere Zusätze eines Harzöles vertragen, bis es auf die Jodzahl des Schieferöles gebracht würde. Die Jodadditionsmethode von Hübl kann nicht einmal für eine sicher qualitative Reaction zur Erkennung von Harzölzusätzen gelten; denn nur sehr hohe Jodzahlen lassen einen sicheren Schluss auf die Gegenwart von Harzölen zu. Die verschiedene Löslichkeit der genannten Oele in Eisessig bei 50° war für die Ausarbeitung einer quantitativen Methode ebenso wenig zu verwerthen. — Besser ist die Prüfung mit Aceton. In einem für 100 Kubikcentim. getheilten trockenen Mischcylinder werden 50 Kubikcentim. des zu prüfenden Oeles mit 25 Kubikcentim. Aceton zusammengebracht, wiederholt geschüttelt und sodann der Mischcylinder längere Zeit ruhig hingestellt. Man beobachtet nun, ob sich das Oel hierbei vollständig gelöst hat oder nicht. Im letzteren Falle bemerkt man zwei scharf von einander getrennte Schichten. Von der oberen acetonischen Schicht werden hierauf 10 Kubikcentim.

1) Dingl. polyt. Journ. 258 S. 82.

2) Die 2. und 3. Probe war im Laboratorium erzeugt und der vollkommensten Reinigung unterworfen. Bei den untersuchten käuflichen Harzölen war die Polarisation nie so gering, sondern immer um 50° herum.

vorsichtig abpipettirt und das darin gelöste Oel nach dem Verdunsten des Acetons gewogen. Ausserdem wird noch die Dichte dieses öligen Rückstandes bestimmt, indem durch Eintragen einiger Tropfen des Oeles in Wasser und Zusatz von Alkohol, bis die Tropfen in der Flüssigkeit schweben, eine Flüssigkeit von der Dichte des Oeles erzeugt und die Dichte dieser Flüssigkeit dann piknometrisch bestimmt wurde. Schliesslich muss nun noch diejenige procentische Menge an Harzöl bestimmt werden, welche der vorliegenden Oelprobe zugesetzt werden muss, damit sich das dadurch erhaltene Oelgemisch in seinem halben Volumen Aceton vollständig löse. Dies geschieht durch allmähliche Zugabe von Harzöl zur Oelprobe. Die Anhaltspunkte, welche die Polarisation sowohl, als auch die bereits erfolgte Löslichkeitsbestimmung in Aceton gegeben haben, dabei benutzend, wird man durch 3 bis 4malige Wiederholung der Probe bald die Grenze finden, innerhalb welcher eine vollständige Löslichkeit eintritt. Hierbei ist zu bemerken, dass sich der Eintritt des vollständigen Lösens stets durch die Bildung eines ziemlich haltbaren Schaumes zu erkennen gibt, während bei noch ungelösten Oelmengen keine Schaumbildung eintritt. Alle Löslichkeitsbestimmungen müssen bei mittlerer Zimmertemperatur ausgeführt werden, da die Löslichkeitsverhältnisse bei höheren Temperaturen wesentlich andere sind. Die Versuche führten zu folgender (abgekürzten) Tabelle (S. 1114).

Bei amerikanischen und galizischen Oelen ist somit ein Harzölgehalt, welcher 35 Proc. übersteigt, sofort daran zu erkennen, dass sich das Oel und das Aceton vollständig mischen. Dieselbe Erscheinung tritt bei wallachischen und kaukasischen Oelen bei einem Harzölgehalte von 50 Proc. ein; nur kaukasisches Cylinder-Ragosinöl macht hiervon eine Ausnahme, indem es sich erst bei einem Gehalte von 53 Proc. Harzöl vollständig löst. Zeigen Mineralöle keine Polarisation, sind sie also frei von Harzölen, so gestattet die Löslichkeit in Aceton einen Schluss auf die Abstammung der Oele zu ziehen. Kaukasische und wallachische Oele lösen sich viel schwerer als amerikanische und galizische. Bei ersteren enthielten 10 Kubikcentim. der acetonischen Schicht beiläufig 1 Grm. Oel; bei letzteren liegt die in 10 Kubikcentim. gelöste Oelmenge näher an 2 Grm. Die durch das Aceton entnommenen Oelanthteile zeigen sowohl bei den reinen Mineralölen, als auch bei den Mischungen eine grössere Dichte als die Oele, aus welchen sie stammen. Die genannten Oelanthteile haben auch eine viel grössere Neigung zum Verharzen. Das grösste specifische Gewicht und gleichzeitig die grösste Neigung zum Verharzen zeigten die aus wallachischen Mineralölen durch Aceton entnommenen Anthteile; dieselben hatten eine schmierige, nicht mehr öartige Beschaffenheit. Diese Beobachtung könnte vielleicht praktische Verwerthung finden bei der Reinigung der Mineralöle von die Verharzung derselben verursachenden Bestandtheilen, in ähnlicher Weise, wie dies nach Roth (S. 1107) mit Eisessig geschehen soll. — Die Dichte eines Oeles war z. B. 0,916, Polarisation des in seinem doppelten Volumen Benzin gelösten Oeles im 100-Millim.-Rohr unter Anwendung des Halbschatten-

Bezeichnung des Oeles		Dichte des Oeles	10 Kubikcentim. der acetonischen Schicht hinterliessen Gr. Oel	Dichte des in Aceton gelösten Antheils	Anmerkung
Kaukasisches Ragosin-Spindelöl	Unvermischt . . .	0,886	0,914	0,933	Das zum Mischen angewendete Harzöl war doppelt raffinirt u. hatte eine Dichte von 0,990.
	mit 10 Proc. Harzöl	0,896	1,458	0,953	
	" 20 " "	0,905	1,893	0,960	
	" 30 " "	0,915	2,406	0,969	
	" 40 " "	0,925	3,048	0,971	
	" 50 " "	Löst sich vollständig im halben Volumen Aceton			
Kaukasisch. Ragosin-Cylinderöl	Unvermischt . . .	0,905	0,782	0,979	Harzöl wie in 1. Vollständige Löslichkeit trat ein bei 58 Proc. Harzöl-zusatz.
	mit 10 Proc. Harzöl	0,913	1,265	0,954	
	" 20 " "	0,921	1,625	—	
	" 30 " "	0,929	2,445	0,983	
	" 40 " "	0,937	2,685	—	
Wallachisches Maschinen-schmieröl	Unvermischt . . .	0,908	0,976	größer als 1,0	Harzöl wie in 1.
	mit 10 Proc. Harzöl	0,915	1,505	ebenso	
	" 20 " "	0,923	1,961	ebenso	
	" 30 " "	0,931	2,528	ebenso	
	" 40 " "	0,939	3,048	ebenso	
	" 50 " "	Löst sich vollständig im halben Volumen Aceton			
Amerikan. Extra-pale-oil	Unvermischt . . .	0,907	1,92	0,973	Harzöl wie in 1.
	mit 10 Proc. Harzöl	0,914	2,176	0,990	
	" 20 " "	0,922	2,57	0,985	
	" 30 " "	0,930	2,526	0,997	
	" 35 " "	Löst sich vollständig im halben Volumen Aceton			
Galizisches Mineralöl	Unvermischt . . .	0,900	1,856	0,968	Harzöl wie in 1.
	mit 10 Proc. Harzöl	0,908	2,248	0,984	
	" 20 " "	0,916	2,74	0,976	
	" 30 " "	0,925	3,26	0,972	
	" 35 " "	Löst sich vollständig im halben Volumen Aceton			

apparates von Schmidt u. Haensch = $+10^0$; die in 10 Kubiccentim. der acetonischen Schicht gelöste Oelmenge betrug 2,175 Grm., die Dichte des in das Aceton übergegangenen Oelantheiles 0,956. Vollständige Lösung im halben Volumen Aceton trat bei einem Harzölzusatz von 25 Proc. ein. Unter der Annahme, dass das in dem zur Untersuchung vorgelegenen Oele enthaltene Harzöl das stärkste Rechtsdrehungsvermögen, nämlich 58,1 (bei 3facher Verdünnung) habe, berechnet sich aus der gefundenen Drehung von $+10^0$ ein Gehalt an Harzöl von 17,2 Proc. ($58,1 : 100 = 10 : x$, woraus $x = 17,2$). Auf Grund dieser Annahme und des letzten Versuches, nach welchem vollständige Lösung bei einer Harzölzugabe von 25 Proc. eintrat, ergibt die Rechnung, dass sich das Oel bei einem Gesammtharzölgehalte von $17,2 + 25 = 42,2$ Proc. vollständig gelöst hat. Dieser Werth zeigt, dass mindestens der grösste Theil des in der vorgelegenen Oelprobe enthaltenen Mineralöles kauka-

sischen oder wallachischen Ursprunges war, da sich bei Anwesenheit eines galizischen oder amerikanischen Oeles das zur Untersuchung vorgelegene Oel bereits bei einer Anreicherung von $35 - 17,2 = 17,8$ Proc. Harzöl gelöst haben würde. — Vergleicht man weiter die in 10 Kubikcentim. der acetonischen Schicht gelösten Oelmengen (2,175 Grm.) mit den angeführten Werthen, so zeigt sich, dass die vorliegende Oelprobe einen Harzölgehalt von 20 bis 30 Proc. gehabt haben musste. Durch Interpolirung der Zahl 2,175 in die Tabellenziffern, in der entsprechenden Reihe, ergibt die Rechnung die Harzölgehalte für die erste Versuchsreihe $= 25,4$ Proc., für die zweite $= 22,0$ Proc., für die dritte $= 26,7$ Proc., für die vierte $= 23,7$ Proc. Der Harzölgehalt liegt daher nach dieser Rechnung zwischen 22,0 bis 26,7 Proc. Thatsächlich enthielt das untersuchte Oel 25 Proc. an Harzölen verschiedener Rechtdrehung (von $+20,1^\circ$ bis $+58,1^\circ$), ferner 11,9 Proc. amerikanisches, 38 Proc. kaukasisches und 25,1 Proc. wallachisches Mineralöl und bildet in seiner Zusammensetzung, wie sie von Oelmischern wohl niemals bewerkstelligt wird, den ausgesucht ungünstigsten Fall für die Untersuchung nach der Aceton-Methode. Die Gegenwart eines wallachischen Mineralöles zeigte sich auch bei diesem Beispiele durch die eigenthümliche, eine bereits eingetretene Verharzung zeigende Beschaffenheit der in das Aceton übergegangenen Oelanthteile.

E. Dietrich gibt in seinem Geschäftsberichte, April 1885, nachstehende Zahlen für die Eigengewichte folgender reiner Oele bei 23° : Olivenöl (Provencer) 0,912 bis 0,914, grünes Olivenöl 0,909 bis 0,915, Sonnenblumenöl 0,920, Baumwollsamensöl 0,917 bis 0,921, Arachisöl 0,917 bis 0,918, Rapsöl 0,910, Sesamöl 0,919, Ricinusöl 0,964. Mit Ausnahme des letzteren ist demnach das specifische Gewicht nicht geeignet, Gemische obiger Oele zu erkennen.

Zur Nachweisung von freier Fettsäure in Schmierölen versetzt G. Krechel¹⁾ 10 Kubikcentim. des Oeles mit 5 bis 6 Tropfen einer concentrirten alkoholischen Lösung von essigsaurem Rosanilin, schüttelt, lässt zur Verjagung des Alkohols $\frac{1}{4}$ Stunde im Wasserbade stehen und filtrirt nach 12stündigem Absetzenlassen. Eine Rosafärbung des Filtrates zeigt freie Fettsäuren an und da die Lösungsfähigkeit eines Oeles für essigsaures Rosanilin zu der in dem Oele enthaltenen Säure proportional ist, lässt sich aus dem Grade der Färbung die Säuremenge beurtheilen und durch ein auf den Farbstoff verändernd wirkendes, mit dem Oele mischbares Reagens titriren. Ein solches Reagens ist geschwefeltes Petroleum, hergestellt aus 500 Kubikcentim. rectificirtem Erdöl und 100 Kubikcentim. Schwefelsäure durch mindestens 14tägiges Stehen unter öfterem Umschütteln; unter Bildung eines schwarzen Satzes wird das Erdöl anfangs dunkel, nimmt nach einiger Zeit wieder seine helle Farbe an und riecht stark nach Schwefligsäure, der offenbar die Entfärbung des Anilinfarbstoffes zu verdanken ist. Nach

1) Pharm. Centralh. 1885 S. 26.

dem Abgiessen und Filtriren stellt man den Titer des geschwefelten Erdöles gegen eine mit essigsaurem Rosanilin behandelte 10proc. Lösung von Oelsäure in säurefreiem Oele fest und hat diese Titirung vor dem jedesmaligen Gebrauch zu wiederholen. — Zur quantitativen Bestimmung werden 10 Kubikcentim. des zu prüfenden Oeles mit 1 Kubikcentim. weingeistiger, concentrirter Lösung von essigsaurem Rosanilin tüchtig durchschüttelt, der Weingeist durch einstündiges Stehen im Wasserbade verjagt, dann mit gereinigtem Erdöl vom spec. Gew. 0,800 auf 100 Kubikcentim. aufgefüllt, davon wieder 10 Kubikcentim. mit Erdöl auf 100 bis 120 Kubikcentim. ergänzt und aus der Bürette tropfenweise geschwefeltes Erdöl bis zum Verschwinden der Färbung zugesetzt.

L. Arschbutt¹⁾ schüttelt das auf freie Fettsäuren zu prüfende Oel mit Methylalkohol und titirt mit Natronlauge und Phenolphthaleïn. Verschiedene Sorten Olivenöl enthielten 2,2 bis 25 Proc., Rüböl 1,7 bis 5,5 und Palmöl 11,9 bis 79 Proc. freie Fettsäuren. — Zur Nachweisung freier Mineralsäuren schüttelt man die Probe mit Wasser und Methylorange, welches von freien Fettsäuren nicht beeinflusst wird.

Nach Ch. E. Schmidt²⁾ ist das Burstyn'sche Verfahren nur für Pflanzenfette brauchbar. Jedenfalls muss man das Oel mehrere Stunden mit Alkohol schütteln und dann über Nacht stehen lassen, damit man den Alkohol völlig trennen kann.

J. Ch. Stahl in Nürnberg (*D. R. P. Nr. 34 163) will den Flüssigkeitsgrad von Oelen durch Messen der Zeitdauer bestimmen, welche eine Luftblase bedarf, um in dem Oele aufzusteigen. Ein cylindrisch geformter Glasbehälter, welcher durch einen sorgfältig eingeschliffenen Glaspfropfen geschlossen werden kann, wird mit der zu prüfenden Flüssigkeit so weit gefüllt, dass nach Einführung des Pfropfens unter demselben bis zur Flüssigkeitsfläche ein genau bemessener, mit Luft gefüllter Leerraum verbleibt. Der Glascylinder wird hierauf gestürzt, so dass das obere, mit dem Glaspfropfen versehene Ende senkrecht nach unten steht, und sodann mit Hilfe der Sekundenuhr die Zeitdauer bestimmt, welche die in der Flüssigkeit aufsteigende Luftblase bedarf, um von unten nach oben zu kommen. Der Glasbehälter besteht, wie Fig. 324 und 325 zeigen, aus einer Röhre *a*, welche an ihren Enden mit je einem Glaspfropfen geschlossen und mit den Marken *z* versehen ist. Der Behälter *a* ist in die Achse *b* eingesetzt und mit dieser mittels Zapfen in dem Gestelle *d* drehbar gelagert, so dass bei Drehung der Scheiben *c* sich Achse *b* und Glasbehälter *a* herumbewegen. Die Drehung ist durch die an der Achse sitzenden Lappen *e* und durch die am Gestelle angebrachten Anschläge *g* begrenzt, so dass der Glasbehälter, nachdem derselbe bis zur oberen Marke *z* mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt und sodann durch den Glaspfropfen wieder geschlossen ist, rasch und

1) Analyst 1884 S. 170.

2) Monit. scient. 14 S. 205.

sicher gestürzt und senkrecht gestellt werden kann, worauf die Luftblase h aufsteigt.

Das Gestell d ist zur Bestimmung und Regelung seiner senkrechten Stellung mit einer Senkwage k sowie mit drei Stellschrauben m und zur Bestimmung der Temperatur mit einem Thermometer n versehen.

W. König¹⁾ hat bei der Bestimmung der Reibungscoefficienten einiger Flüssigkeiten nach der Methode der schwingenden Scheiben, als auch nach der des Ausflusses durch Capillarröhren gefunden, dass die kleinere Scheibe stets grössere, zum Theile bedeutend grössere Werthe gab als die grosse. Ebenso führte beim Ausflussapparate die Anwendung der kurzen Röhre (99 Millim.) durchschnittlich zu grösseren Werthen als die der langen (161 Millim.) und ausserdem hat die Stärke des Druckes, unter welchem die Flüssigkeit ausströmt, bei der kurzen Röhre einen Einfluss auf das Ergebniss. Offenbar sind die am Anfange und Ende der Röhre im Fliessen auftretenden Unregelmässigkeiten so stark, dass sie bei der kurzen Röhre noch nicht gegen den Einfluss der Röhre selbst verschwinden. Immer jedoch stimmen die Endzahlen für denselben Apparat unter sich besser überein, als mit denen des anderen Apparates. Die mit schwingenden Scheiben erhaltenen Werthe sind stets grösser als die mit dem Ausflussapparate gefundenen.

Nach W. C. Röntgen²⁾ wird durch Zusammenpressen der Flüssigkeiten unter 20 bis 30 Atmosphären Druck die Ausflusszeit derselben vermindert; die Viscosität nimmt daher unter Druck ab. Für vorliegende Untersuchungen ist dies jedenfalls unmerklich.

W. P. Mason³⁾ verwendet zur Bestimmung der Zähigkeit der Oele einen 58 Centim. hohen Glaszylinder mit 3 Millim. dickem Messingboden, dessen 0,8 Millim. weites Loch von oben so abgeschrägt ist, dass eine Oeffnung in dünner Platte entsteht. Der Cylinder wird bis 50 Centim. hoch mit Wasser gefüllt und man hält, während 100 Centim. abfliessen, den Wasserstand durch Nachgiessen auf gleicher Höhe. Die zu untersuchenden Oele werden so hoch eingefüllt, dass das Gewicht der Oelsäure dem der Wasserfüllung entspricht. (Es wird mit diesem Apparate sehr schwer die bestimmte Temperatur einzuhalten sein. Das

Fig. 324. Fig. 325.

1) Annal. der Physik 23 S. 618.

2) Annal. der Physik 25 S. 510.

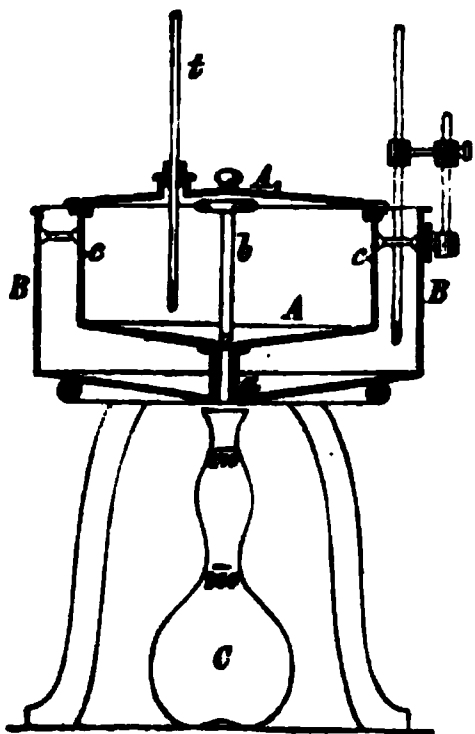
3) Chemic. News 50 S. 210.

Nachfüllen während des Abfließens ist ohne Bedeutung, da es sich nur um Vergleichswerthe handeln kann.)

E. Schmid¹⁾ verwendet zur Bestimmung der Ausflussgeschwindigkeit das bekannte Viscosimeter von Reischauer an. (Dasselbe ist für Schmierölproben nur dann zuverlässig, wenn das Oel Zimmertemperatur hat.)

C. Engler²⁾ beschreibt seinen Apparat zur Bestimmung der Zähflüssigkeit von Oelen. Wie bereits bemerkt (J. 1884. 1194) unterscheidet sich dieser dadurch von dem F. Fischer'schen (J. 1880.

Fig. 326.



828), dass der Oelbehälter *A* (Fig. 326) flacher, 106 Millim. weit und mit einem Deckel *A*₁ versehen ist. An den kegelförmig verlaufenden Boden schliesst sich das 20 Millim. lange, 3 Millim. weite Ausflussröhrchen *a* an, das für genaue Normalbestimmungen aus Platin, für gewöhnliche Zwecke jedoch aus Messing oder Kupfer angefertigt ist. Dasselbe kann mittels des unten schwach zugespitzten, aus Horn oder hartem Holz gedrehten Ventilstiftes *b* verschlossen oder geöffnet werden. Vier Marken *c* sind in gleicher Höhe über dem Boden des Behälters angebracht und dienen gleichzeitig zum Abmessen der Oelprobe und zur Beurtheilung richtiger wagerechter Aufstellung der Kapsel. Bis zu den Marken muss der Apparat

240 Kubikcentim. fassen, was bei schwach ausgebauchter Form des Bodens unter Festhaltung der gegebenen Abmessungen der Fall ist. Das Thermometer *t* dient zum Ablesen der Temperatur des Versuchsöles. Die Kapsel *A* ist von einem oben offenen Mantel aus Messingblech *B* umgeben, welcher zur Aufnahme eines schweren Mineralöles behufs Erhitzung des Inhaltes von *A* bis auf Temperaturen von 100 bis 150° dient.

C. J. H. Woodburg³⁾ in Boston benutzt zur Bestimmung der Schmierfähigkeit eines Schmiermittels das von Mac Naught angegebene Verfahren: Es wird das Schmiermittel zwischen zwei gegen einander gedrückte, ebene, wagerechte Scheiben gebracht, die untere wird in Umdrehung versetzt und dann das Moment bestimmt, welches genügt, um

1) Chem. Zeit. 1885 S. 1514.

2) Badische Gewerbezeit. 1885 S. 91; Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885 S. *883. — Derselbe übersieht dabei den principiellen Unterschied meines Apparates (J. 1880. 828) von allen früheren, dass ich zuerst der Ausflussmündung genau dieselbe Temperatur des Oeles gab, so dass die Versuche unabhängig von der äusseren Temperatur sind. Uebrigens ist es mir nicht eingefallen zu behaupten, dass Engler erst in Folge der Treumann'schen Kritik seinen Apparat mit Wasserbad umgeben habe, vielmehr ist im Ref. lediglich die Zeitfolge der Veröffentlichung angedeutet. F.

3) Engineering 38 S. *533.

das Mitnehmen der oberen Platte zu verhindern. Den Mac Naughtschen Apparat hat dann D u s k e ¹⁾ weiter ausgebildet, indem er den Druck zwischen den Platten durch Anwendung eines Druckhebels mit Laufgewicht leicht regelbar machte. — Woodbury benutzt nun unmittelbare Belastung der oberen Platte durch Gewichte. Die Bauart des Apparates selbst zeigen die Figuren 327 und 328. Die untere Scheibe *a* mit wagerechter, ringförmiger Lauffläche ist oben auf eine senkrechte Welle aufgekittet, welche durch zwei Halslager und ein Fusslager gestützt ist. Auf

Fig. 327.

diese untere Scheibe *a* drückt mit ihrer gleichfalls eben geschliffenen Grundfläche die aus harter Legierung hergestellte obere Scheibe *b*, welche oben mit einem hohlen ringförmigen Angusse versehen ist. Das

Fig. 328.

Innere dieses Hohlraumes ist durch Scheidewände in Kanäle getheilt, durch welche beim Versuche Wasser zum Regeln der Temperatur geleitet werden kann. Um hierbei die Wärmevermittlung von bezieh. nach aussen möglichst fern zu halten, ist über die Scheibe *b* eine Kapsel von Hartgummi geschoben und der Zwischenraum noch mit Eiderdunen ausgefüllt worden. Die obere Scheibe trägt ausserdem 4 Ständer, auf welchen das Fusslager der Belastungsachse *c* befestigt ist, die dann noch in 2 Halslagern des Gestelles gehalten wird. Oben ruht auf der Belastungsachse ein gleichschenkeliges Querstück, an welchem mittels Stangen die Brücke für die Belastungsgewichte hängt. Damit die Reibflächen selbst sich möglichst gleichmässig abnutzen, ist die obere Drehachse gegen die untere um ungefähr 3 Millim. seitlich versetzt. Die Umdrehungszahl der unteren mittels Riemen angetriebenen Scheibe wird durch ein ausdrückbares Zähl-

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 164 S. *18; 258 S. *352.

werk angezeigt, während die jeweilige Temperatur durch ein in die obere Scheibe eingelassenes Thermometer gemessen wird. Die Schmierung mit dem zu prüfenden Oele erfolgt durch ein Rohr, welches durch die obere Scheibe bis zu der kreisförmigen Aussparung in der unteren Scheibe führt; das obere Ende dieses Rohres ist von Glas, so dass die Menge des nachfliessenden Oeles beobachtet werden kann. — Wird nun die untere Scheibe in Umdrehung versetzt, so wird die Reibung, welche zwischen den gegen einander gepressten Scheiben herrscht, die obere Scheibe mit den Belastungsgewichten u. s. w. mitzunehmen suchen; zur Bestimmung des Momentes, welches die Mitnahme verhindert, ist mittels eines Stahlbandes ein Dynamometer an die obere Scheibe angeschlossen. Hierbei wird aber nicht die Reibung mit bestimmt, welche die obere Verticalachse in ihren Lagerstellen erfährt. Um diesen bei allen Apparaten dieser Gattung auftretenden nachtheiligen Einfluss möglichst zu vernichten, wendet Woodbury statt der ruhenden Lager zwei sich entgegengesetzt drehende Lager an, so dass das rechts drehende Reibungsmoment der einen Lagerfläche das links drehende der anderen aufheben kann. Die Einleitung dieser Bewegungen erfolgt durch Schnüre von der Hauptantriebswelle aus. Aus den so erhaltenen Ablesungen ist dann der Reibungscoefficient für das betreffende Schmiermittel unter der Annahme abgeleitet, dass sich der Druck durchaus gleichmässig über die Reibfläche vertheile. Die mitgetheilten Zahlenwerthe ergeben, dass der Reibungscoefficient abnimmt mit zunehmender Pressung und abnimmt mit der Dünnsflüssigkeit des Oeles, wie dieselbe durch die Temperaturerhöhung hervorgerufen wird, und zwar um so weniger, je grösser die Pressung ist. Der Reibungscoefficient eines Paraffinöles nimmt danach z. B. bei einer mittleren Reibgeschwindigkeit von 1,52 Millim. folgende Werthe an:

Belastung	T e m p e r a t u r			
	4,0°	15,6°	26,7°	37,7°
k/qc				
0,07	0,5380	0,3400	0,2120	0,1380
0,70	0,0836	0,0554	0,0402	0,0302
1,41	0,0528	0,0375	0,0289	0,0227
2,11	0,0413	0,0307	0,0246	0,0199
2,81	0,0349	0,0271	0,0221	0,0181

S. Lamansky¹⁾ hat seine Untersuchungen über Schmieröle fortgesetzt (vgl. J. 1883. 1163). Auf die sich drehende Platte des Apparates von Napoli und Deprez (J. 1877. 1013) wurde eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Oeles gegossen, gewöhnlich 30 Kubikcentim., so dass 1 Kubikcentim. auf 1 Quadratcentim. der Reibungsfläche kam. Mit diesem Oele machte er die Versuche im Verlaufe von 3 bis 4 Stunden, wobei die Drehung der Platte immer gleich blieb, die Belastung sich aber von 5 bis 33 Kilogramm. auf 1 Quadratcentim. änderte, oder bei ein und derselben Belastung wechselte die Umdrehungsgeschwindigkeit der Platte so, dass die Dauer einer Umdrehung 0,75,

1) Dingl. polyt. Journ. 256 S. 176.

0,50 und 0,35 Sekunden betrug. Bei allen Versuchen dieser Art wurde nach je 625 Umdrehungen die Temperatur am Thermometer abgelesen, welches in die obere Platte eingestellt war und sich beständig in ein und derselben Entfernung von der Reibungsfläche befand. Ebenso wurden die Temperaturveränderungen des Arbeitsraumes während des Versuches beobachtet. Man war so im Stande, die Grenze der Belastung und der Geschwindigkeit für jedes der zu untersuchenden Oele zu bestimmen und dadurch festzustellen, welches Oel für diese oder jene Maschine mehr oder weniger tauglich sei. Nachdem auf diese Art zuerst die Grenze der Belastung, welche das in bestimmter Menge genommene Oel aushalten kann, bestimmt war, liess man während 3 bis 4 Stunden das Oel bei ein und derselben Belastung und Geschwindigkeit arbeiten und bestimmte, in wie weit die Reibung in dieser Zeit dieselbe blieb und um wie viel die Temperatur der Reibungsfläche stieg. Durch einen solchen Versuch war man im Stande, die Beständigkeit der Schmieröle verschiedenen Ursprunges zu bestimmen. — In folgender Tabelle (S. 1122) sind die erhaltenen Ziffern zusammengestellt. Die Oele sind nach ihrer Zähigkeit geordnet. In der oberen Hälfte befinden sich Oele organischen Ursprunges, in der unteren die Mineralöle. In der ersten Spalte sind die Bezeichnungen der Oele angegeben, unter welchen sie im Handel vorkommen. Die Namen, welche den Mineralölen gewöhnlich gegeben werden, dienen nur zu dem Zwecke, die Mineralöle einer Firma von denen einer anderen zu unterscheiden; doch werden diese Bezeichnungen nicht immer passend gewählt, ja zuweilen entsprechen sie nicht einmal den Eigenschaften der Oele. In der zweiten Spalte ist die spezifische Zähigkeit angegeben, welche bei 19° bestimmt wurde. In der dritten Spalte ist die Dichtigkeit der Oele bei 15° angeführt. Darauf sind in den nachfolgenden Spalten für jede Belastung die folgenden Grössen angegeben: 1) die Reibung (Mittelzahl) in Kilogramm, 2) die Reibungscoefficienten, 3) die Versuchsdauer, die in Form eines Bruches bezeichnet ist, wobei der Zähler die Gesamtzahl der Umdrehungen, welche von der Platte im Verlaufe des Versuches gemacht werden, angibt, der Nenner dagegen die Zahl einer Umdrehung in Hundertstel von Sekunden, und endlich 4) das Ansteigen der Temperatur gleichfalls als Bruch, dessen Zähler die Temperaturänderung, welche das in die obere Platte eingestellte Thermometer während des Versuches zeigte, und dessen Nenner die Temperaturänderung des umgebenden Raumes angibt. — Diese Versuche, in denen das Oel bei jeder Belastung einer ziemlich langen Prüfung unterworfen wurde, bestätigen, dass der Reibungscoefficient von der Zähigkeit der Oele abhängt. Flüssige Oele, d. h. solche, deren Zähigkeit am geringsten ist, haben den kleinsten Reibungscoefficienten, aber dieselben halten keine grossen Belastungen aus; mit anderen Worten, sie können nicht zum Schmieren von schweren Maschinen benutzt werden (vgl. J. 1880. 828). Dichte, zähere Oele, wie z. B. unter den organischen Oelen das Ricinusöl und unter den Mineralölen das Cylinderöl von Glück, zeigen bei verhältnissmässig geringer Belastung einen sehr grossen Reibungscoefficienten. Diese Oele

Benennung der Oele	Spec. Zähigkeit bei 19°	Dichtigkeit bei 15°	Reibungscoefficient bei der Belastung k/qc							
			5				15			
			Mittlere Reibung Kilogramm.	Reibungs-coefficient	Dauer des Versuches	Erhöhung der Temperatur	Mittlere Reibung Kilogramm.	Reibungs-coefficient	Dauer des Versuches	Erhöhung der Temperatur
Organische Oele:										
Walrathöl . . .	8	0,879	0,104	0,0018	6875	16,0—16,3	0,368	0,0016	6875	13,2—16,2
					0,73"	14,5—15,5			0,73"	14,0—15,2
Huile vierge . .	23	0,916	0,245	0,0032	19325	18,4—21,8	1,381	0,0060	6875	16,6—18,6
					0,65"	18,5—20,0			0,74"	15,2—15,2
" " . .	—	—	0,209	0,0027	6875	16,6—18,4	1,575	0,0070	10000	15,2—18,2
					0,77"	15,2—17,0			0,75"	12,5—14,0
Rüböl, helles . .	22	0,915	0,340	0,0045	13750	19,0—21,2	1,798	0,0079	18125	18,5—24,9
					0,69"	18,7—19,7			0,71"	18,5—20,2
Rüböl, mechan. ger.	22	0,915	0,517	0,0069	13125	16,4—18,4	1,658	0,0073	8750	19,0—23,0
					0,73"	15,5—16,2			0,77"	19,5—18,0
Oleum ricinum italicum . . .	250	0,962	1,850	0,0246	18750	20,0—26,2	—	—	—	—
					0,75"	19,0—21,2				
Mineralöle:										
Maschinenöl, 2, G	20	0,898	0,107	0,0014	13750	19,6—21,2	1,240	0,0055	13750	19,2—24,2
					0,70"	19,0—20,0			0,69"	18,5—20,5
Oleonaphta II, R .	20	0,894	0,185	0,0024	12500	18,2—19,7	1,611	0,0070	13750	18,8—24,9
					0,72"	17,8—18,2			0,71"	18,8—20,4
Oleonid 12, R . .	24	0,881	0,574	0,0076	6875	17,6—17,8	1,622	0,0070	6875	15,6—17,8
					0,70"	13,4—15,2			0,77"	14,0—14,5
Mineralöl von Pastuchow . .	55	0,910	0,948	0,0126	20000	12,4—18,6	1,325	0,0058	13750	14,8—20,9
					0,70"	13,6—15,0			0,73"	16,0—16,2
Erdölrückstände von Nobel . .	55	0,910	1,386	0,0180	18125	14,4—19,6	2,446	0,0126	18750	12,0—19,6
					0,70"	14,0—16,0			0,75"	12,0—13,0
Waggonöl 0, G . .	60	0,907	1,207	0,0160	16875	13,6—19,3	2,544	0,0113	12500	16,0—20,6
					0,75"	13,5—15,5			0,75"	12,2—14,0
Oleonaphta I, R . .	66	0,904	1,313	0,0175	16875	11,8—16,3	2,172	0,0096	16875	13,2—20,1
					0,75"	10,5—13,5			0,75"	12,0—13,5
Waggonöl, R . . .	70	0,911	1,009	0,0135	16875	14,4—20,3	1,950	0,0087	18750	12,0—19,8
					0,75"	15,0—17,0			0,75"	12,5—15,0
Maschinenöl 1 a, G	102	0,914	1,021	0,0136	10000	24,8—22,8	—	—	—	—
					0,69"	18,0—18,0				
Cylinderöl, G . .	191	0,917	1,864	0,0248	17500	17,2—22,3	5,318	0,0236	6875	17,8—26,0
					0,77"	15,0—17,0			0,78"	17,8—18,9

können nur dann zum Schmieren benutzt werden, wenn die Metalltheile stark erwärmt sind, weil sie dann eine viel geringere Zähigkeit besitzen und bedeutend besser schmieren. — Beim Gebrauche von Ricinusöl für Schmieren der Uebertragungswellen, wie es in einigen Fabriken geschieht, findet unzweifelhaft ein durchaus überflüssiger Verlust an nützlicher Arbeit statt. Ausserdem sind alle dichten Oele, besonders jene mineralischer Herkunft, deren Zähigkeit sich beim kleinsten Temperaturwechsel ändert, ein sehr unbeständiges Schmiermaterial, weil man die mit demselben geschmierten Maschinen niemals in einem gleichmässigen Gange unterhalten kann. Ueberhaupt unterscheiden sich in dieser Hinsicht die flüssigen organischen Oele (Walrathöl und Olivenöle) durch ihre grösste Beständigkeit und werden deswegen in der Praxis mit vollkommenem Rechte zu den besten Schmierstoffen gerechnet und sollten bei vergleichenden Versuchen immer als Muster benutzt werden. — Die Mineralöle, deren verhältnissmässige Zähigkeit zwischen 55 bis 70 schwankt, unterscheiden sich durch ihre Fähigkeit zu schmieren wenig von einander, obgleich sie im Handel unter verschiedenen Namen erscheinen und zu sehr verschiedenen Preisen verkauft werden. Zu diesen Mineralölen muss man auch die Erdölrückstände, welche dieselbe specifische Zähigkeit und dieselben physikalischen Eigenschaften besitzen, wie z. B. das Oel von Pastuchow und Frolow, rechnen. Die Versuche ergaben, dass Erdölrückstände sehr geeignet sind bei stärkerer Belastung. Der Gebrauch eines Gemenges von Mineralöl mit den billigsten Pflanzenölen zum Schmieren von Maschinen ist, besonders zum Schmieren der Eisenbahnwagen, schon längst auf vielen Eisenbahnen verbreitet. So z. B. ist auf einigen Eisenbahnen Frankreichs und Belgiens ein Gemenge gleicher Theile von russischem Waggonöl mit Rüböl (huile de colza) in Gebrauch. Es wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um zu bestimmen, in welchem Verhältnisse man das Mineralöl mit dem Rüböle mischen muss, um das vortheilhafteste Schmieröl zu erhalten. Es wurden Gemenge geprüft, in welchen auf 1 Th. Waggonöl 1, 2 und 3 Th. Rüböl kamen. Aus diesen Versuchen folgt, dass ein Gemenge gleicher Theile Waggonöl und Rüböl am zweckmässigsten ist, so dass also der wissenschaftliche Versuch vollkommen die auf französischen Eisenbahnen praktisch aufgestellte Regel bestätigt. Mit dem Apparate von Napoli und Deprez wurde an Oelen von geringer Zähigkeit, wie z. B. Walrathöl, Olivenöl (huile vierge) und einem leichten Mineralöle (Oleonid, R.), welche zum Schmieren von schnell laufenden Maschinen gebraucht werden, eine längere Versuchsreihe angestellt, um die Abhängigkeit der Grösse der Reibung von der Geschwindigkeit der Bewegung zu bestimmen. Dabei wurde ein und dieselbe Menge Oel bei einem Drucke von 5, 19 und 15 Kilogrm.-Quadratcentim. ziemlich lange bei drei verschiedenen Geschwindigkeiten untersucht und die Grösse der Reibung für die drei genannten Belastungen bestimmt. Diese Versuche zeigten, dass überhaupt mit der Zunahme der Geschwindigkeit sich auch die Reibung bedeutend vergrössert, aber dieser Einfluss der Geschwindigkeit auf die Reibung ist bei geringen und grossen

Belastungen viel bemerkbarer als bei mittleren. Eine noch genauere Abhängigkeit der Reibung von der Belastung und der Geschwindigkeit kann man mit solchen Apparaten, wie die von Napoli und Deprez, welche nur zu vergleichenden Versuchen der Werthe verschiedener Oele benutzt werden, nicht zeigen; zu diesem Zwecke sind viel genauere Messapparate und andere Versuchsverhältnisse erforderlich. — Ausser dem Apparate von Napoli und Deprez diente zur Untersuchung der Oele noch der von Lux abgeänderte Thurston'sche Apparat, welcher aus einer Welle besteht, an deren freiem Ende ein Rahmen in Form eines Pendels befestigt ist. Die Welle, an welcher die Versuche mit den Oelen angestellt werden, ist zwischen zwei Lagerschalen eingeschlossen, von denen beide mit verschiedener Stärke angedrückt werden können. In Folge der Reibung wird entweder der Rahmen bezieh. das Pendel von der lothrechten Richtung abgelenkt. Die Ablenkung wird mit Hülfe eines besonderen Apparates auf der Trommel angeschrieben, so dass die Möglichkeit geboten ist, die Veränderung der Reibung während eines langen Zeitraumes zu beobachten. Zur Untersuchung von Oelen ist dieser Apparat sehr unbequem, weil die zwischen den beiden eisernen Lagerschalen eingeklemmte Achse sich sehr schnell und stark erwärmt. Diese Erwärmung erreicht bei grossen Belastungen nach 3000 bis 4000 Umdrehungen 60 bis 70°. Für das zu untersuchende Oel ist dies eine ganz aussergewöhnliche Bedingung, da die sich reibenden Theile in einer Maschine sich gewöhnlich nicht bis zu einer so hohen Temperatur erwärmen. Diese Erscheinung lässt sich übrigens leicht erklären. In allen Maschinen wird auf die Achse nur von einer Seite ein Druck ausgeübt, d. h. die Achse dreht sich gewöhnlich in der einen Lagerschale, die andere dagegen liegt frei und dient nur zur Befestigung. So z. B. dreht sich eine Uebertragungswelle auf der unteren Lagerschale, auf eine Eisenbahnwagenachse dagegen übt nur die obere einen Druck aus. Auf diese Art ist jeder Punkt der reibenden Fläche während einer jeden halben Umdrehung keinem Drucke unterworfen. Im Thurston'schen Apparate dagegen erleiden alle Punkte der reibenden Fläche fortwährend ein und denselben Druck, da die beiden Zapfen gleichzeitig und mit derselben Stärke auf die Welle drücken. Von den neueren Forschern ist diese Unbequemlichkeit dieser Apparate bereits erkannt worden; so z. B. wurden vor kurzer Zeit vom Ingenieur Trautwein¹⁾ Versuche über Schmieröle angestellt, wobei der Apparat, welcher zur Untersuchung diente, so construirt war, dass ein Druck auf die Achse nur von einer Seite, nämlich von der oberen eisernen Hülse ausgeübt wurde. Ebenso benutzte Hirn bei seinen noch i. J. 1855 gemachten Versuchen einen Apparat, wo der Druck auf die Achse ebenso nur von einer Seite ausgeübt wurde. Eine andere Unbequemlichkeit des in Rede stehenden Apparates besteht darin, dass das Schmieren der Achse mit Hülfe eines Doctes geschieht. Dieses Verfahren, welches wohl in der Praxis angewendet wird, bietet aber bei der

1) Engineering 36 S. *451.

Bestimmung der Grösse der Reibung viele Schwierigkeiten, da man unmöglich regelmässig schmieren kann, besonders wenn man die geringen Veränderungen der Reibung während eines ziemlich langen Zeitraumes beobachten will. — Da der benutzte Apparat eine hohle Welle besass, so konnte man, indem man durch dieselbe Dampf hindurchliess, auch Talg und die dichter Oele, welche zum Schmieren der Dampfzylinder gebraucht werden, untersuchen. Der Querdurchmesser der Welle des Apparates betrug 60 Millim., die Länge 72 Millim. Die Gesamtbelastung, welche durch die beiden Zapfen auf die Achse übertragen wurde, änderte sich von 500 bis 3000 Kilogr. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Welle war ziemlich ungleichmässig, da die Versuche in einer grossen Werkstatt, in welcher eine grosse Anzahl von schweren Drehbänken durch eine Dampfmaschine in Bewegung gesetzt wurden, stattfanden; gewöhnlich betrug die Dauer von 1000 Umdrehungen der Welle zwischen 2,5 bis 4 Minuten. — Mit diesem Apparate führte Lamansky die Versuche in der Art aus, dass die Oele bei verschiedener Belastung geprüft wurden, wobei die Achse entweder mittels eines Doctes oder durch fortwährendes reichliches Zugiessen der Oele geschmiert wurde. Ebenso wie in dem Apparate von Napoli und Deprez wurden auch hier die Temperaturveränderungen mittels eines Thermometers, welches in die oberen Zapfen in einer bestimmten Entfernung von der Reibungsfläche eingestellt war, beobachtet. Bei den Versuchen, bei welchen das Schmieren mittels eines Doctes stattfindet, ist es leider recht schwierig, genaue Endzahlen zu erhalten; denn beim Wiederholen ein und desselben Versuches ist es schwer, übereinstimmende Ziffern zu erzielen. Folgende Resultate (s. Tabelle S. 1126) wurden mit dem Apparate von Thurston beim Schmieren mittels eines Doctes, und auch beim reichlichen Zugiessen des Schmieröles erhalten.

Bei diesen Versuchen machte die Achse bis zu 25 000 Umdrehungen; die ganze Belastung der Achse betrug 2600 Kilogr. In der Mehrzahl der Versuche, in denen die Welle mittels eines Doctes geschmiert wurde, erwärmte sich dieselbe so rasch, dass man sie abkühlen musste. Gewöhnlich liess man durch die Achse, um sie rascher abzukühlen, kaltes Wasser fliessen. — Auch aus diesen Versuchen ist die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten von der Zähigkeit des Oeles klar zu ersehen. Eine Vergleichung dieser Oele nach ihren Reibungscoefficienten lässt sich am besten aus dem beim reichlichen Zugiessen des Oeles erhaltenen Ergebnisse anstellen, weil man bei dieser Methode sicher sein kann, dass die Bedingungen, unter welchen die verschiedenen Oele geprüft wurden, immer dieselben geblieben waren. Die besten Schmieröle sind die Oele organischen Ursprunges und von geringer Zähigkeit, wie das Walrathöl und das Olivenöl. Als das unvortheilhafteste Oel erwies sich hierbei das sehr dichte, zähe Ricinusöl, namentlich dann, wenn es auf eine kalte Achse gegossen wird; wird dagegen die Achse mittels Dampf erwärmt, so ist der Reibungscoefficient dieses Oeles bedeutend geringer. Vergleicht man die Reibungscoefficienten ein und desselben Oeles, z. B. des Walrath-

Benennung	Spec. Zähigkeit bei 11°	Schmieren mittels eines Dochtes			Reichliches Zugiessen des Schmieröles		
		Allgemeine Zahl der Um- drehungen der Welle	Reibungs- coefficient	Erhöhung der Temperatur	Allgemeine Zahl der Um- drehungen der Welle	Reibungs- coefficient	Erhöhung der Temperatur
Walrathöl	8	—	0,0054	—	25000	0,0028	25,0—53,7
Huile vierge	23	—	0,0095	—	20000	0,0042	25,0—55,0
Helles Rüböl	22	2000	0,0075	52,5—72,5	3000	0,0056	53,0—60,0
Ricinusöl ¹⁾	250	—	—	—	12000	0,0114	30,0—93,7
Maschinenmineralöl von Pastuchow ¹⁾	55	9000	0,0057	31,0—75,0	15000	0,0033	76,0—58,7
Erdölrückstände	55	—	—	—	12000	0,0085	28,7—80,0
Mischung gleicher Theile Erdölrückstände u. Rüböl	40	—	—	—	12000	0,0066	28,7—78,0
Waggonöl, R	70	12000	0,0061	16,2—61,2	17000	0,0038	23,0—53,7
Oleonaphta 0, R ¹⁾	121	—	—	—	12000	0,0065	27,0—64,0
Cylinderöl, G ¹⁾	191	—	—	—	21000	0,0038	78,7—63,7
Mineraltalg von Pastuchow ¹⁾	—	—	—	—	12000	0,0076	31,2—93,7
Rindstalg ¹⁾	—	—	—	—	3000	0,0057	83,0—72,5
					3000	0,0075	42,5—58,7
					3000	0,0050	75,0—74,0

1) Vor dem Versuche Achse mit Dampf erwärmt.

öles, die beim Schmieren mittels eines Dochtes und beim reichlichen Schmieren durch Zugiessen erhalten werden, so findet man, dass im letzteren Falle ein 2mal kleinerer Reibungscoefficient erhalten wird als beim Schmieren mittels eines Dochtes. Zu demselben Schlusse gelangte auch Hirn bei seinen schon erwähnten Untersuchungen über die Reibung. Hirn fand zwischen den Reibungscoefficienten des Walrathöles und des Olivenöles (beim reichlichen Schmieren) dasselbe Verhältniss, welches aus obigen Versuchen folgt, dass der Reibungscoefficient des Walrathöles 1 1/2 mal kleiner ist als der des Olivenöles. Ebenso folgt aus diesen Versuchen, dass ein Gemenge gleicher Theile Mineralöl (Erdölrückstände) und Rüböl besser schmiert als das Mineralöl allein. Dichte Mineralöle, welche, wie z. B. das Cylinderöl von Glück, bei gewöhnlicher Temperatur in den Versuchen mit dem Apparate von Napoli und Deprez so schlecht schmieren, ergaben, als die Achse mittels Dampf auf 78° bis 83° erwärmt wurde, sehr gute Erfolge. — Die zum Vergleichen der Schmierfähigkeit des Mineraltalges und des gewöhnlichen Rindstalg angeestellten Versuche ergaben für letzteres günstigere Ziffern. Mit den verschiedenen Sorten von Rindstalg, welche im Handel anzutreffen sind, erhält man übrigens verschiedene Ergebnisse. — Die Tabelle enthält die Reibungscoefficienten verschiedener dichten Oele, die bei ein und derselben Belastung und Geschwindigkeit bei zwei Versuchen erhalten worden sind;

in dem einen wurde die Welle mittels Dampf erwärmt und in dem anderen erwärmte sie sich selbst durch Reibung. Im letzteren Falle war der Reibungscoefficient immer grösser als im ersteren. In beiden Versuchen war aber, sowohl zu Anfang, als auch zu Ende des Versuches, die reibende Fläche der Achse vollkommen rein und gut polirt, so dass nicht der geringste Unterschied bemerkt werden konnte. Es folgt hieraus, dass man bei ein und derselben Temperatur für ein und dasselbe Oel zwei verschiedene Reibungscoefficienten erhält, je nachdem die Achse vorher durch Dampf bis auf eine gewisse Temperatur gebracht wird, oder sich selbst durch Reibung bis zu dieser Temperatur erwärmt. Diese Verschiedenheit lässt sich nicht anders erklären als dadurch, dass beim Erwärmen der Achse durch Reibung die Oberfläche eine solche Veränderung erleidet, welche mit dem Auge nicht zu bemerken ist und deren Grösse nicht ermittelt werden kann. — Nach den erwähnten Versuchen Trautwein's übt der Oberflächenzustand einen bedeutenden Einfluss auf die Grösse der Reibung aus, welche verschieden ist je nach der Richtung, in welcher sich die Achse dreht. Trautwein hat nämlich die Beobachtung gemacht, dass, wenn die Richtung der Drehung der Achse verändert wird, eine grössere Reibung stattfindet als dann, wenn die Drehung schon einige Zeit lang gedauert hat. Diese Erscheinung erklärt er auf die Weise, dass bei der Drehung in einer Richtung die oberen Fasern des Metalles nach einer Seite hin glatt gestrichen werden; wenn dagegen die Richtung der Bewegung geändert wird, so werden die einen Fasern durch die anderen abgerieben. Jedenfalls ist der Einfluss des Zustandes der Reibungsfläche auf die Grösse der Reibung der letzteren sehr bedeutend und wir müssen zugeben, dass wir keine Mittel haben, uns zu überzeugen, ob der Zustand der Oberflächen in zwei verschiedenen Fällen wirklich derselbe war, oder nicht. Dieser Umstand ist sehr wichtig, sobald wir das mathematische Verhältniss zwischen dem inneren Reibungscoefficienten des Schmieröles, der Temperatur und dem Reibungscoefficienten der sich reibenden Oberflächen feststellen wollen. Alle jetzigen Methoden und Apparate, welche zu vergleichenden Bestimmungen des Werthes der Schmieröle benutzt werden, können noch nicht zur Lösung der theoretischen Fragen über die Reibung dienen und alle durch derartige Versuche ermittelte Reibungscoefficienten können nicht die Bedeutung von absoluten Grössen beanspruchen.

Seife.

Nach B. Seemann in Kitzingen (Oesterr. P. Kl. 23 v. 10. Dec. 1883) werden Cocosnuss-, Palmnusskerne, Baumwollsamensamen u. dgl. zerkleinert mit einer Seifensiederlauge von etwa 20° B. gekocht, bis sich das in den Samen enthaltene Oel mit der Lauge verbunden hat, was gewöhnlich innerhalb einer Stunde stattfindet. Wenn über Feuer gekocht wird, muss die durch Verdampfen verloren gehende Wassermenge genügend ersetzt werden, damit die Mischung im flüssigen Zustande er-

halten bleibt und unausgesetzt kochen kann. Das auf diese Weise aus den Samenkörnern oder Kernen ausgetriebene Oel wird in der Lauge verseift und die Hülsen und Schalen der Samen und Kerne können durch Aussalzen oder Zusetzen einer starken concentrirten Lauge zu Boden gefällt werden. Durch weiteres Zusetzen von soviel Salz oder concentrirter Lauge, als zum Abscheiden der Unterlauge von der Seife nothwendig ist, erhält man einen festen Rückstand, ganz wie dies bei der Herstellung von Seife aus Oel, welches chemisch oder mechanisch aus Samenkörnern oder Kernen gewonnen wurde, der Fall ist. Durch wiederholtes Auskochen in Salz haltigem Wasser oder concentrirter Lauge kann eine vollkommen weisse Seife gewonnen werden.

Nach F. Eichbaum¹⁾ hat in den letzten Jahren die Herstellung von Kernseifen wieder zugenommen, da die sogen. Eschweger Seife wegen der mehr und mehr zunehmenden Füllungen derselben an Werth verloren hat. Zur Herstellung einer guten Wachskernseife mit Silberglanz versiedet man 700 Kilogrm. Talg mit 15gradiger Natronlauge zu einem klaren Leime, setzt dann etwa 450 Kilogrm. Palmkern- und 100 Kilogrm. Cocosöl nebst erforderlicher 23gradiger Aetzlauge zu und siedet die Seife bei normaler Abrichtung in einen klaren, ziemlich schaumfreien Leim. Etwa vorhandene Abschnitte, welche ja gewöhnlich noch Phlegma aufnehmen, werden bei schwachem Feuer in dem Seifenleime gelöst, das Feuer wird darauf entfernt und der Kessel bedeckt. Nach Verlauf von ungefähr 2 Stunden deckt man den Kessel auf, entfernt den etwa vorhandenen dünnen Schaum von der sehr flüssigen Seife und schreitet dann zum Absalzen bezieh. Niederschlagen des Leimes. Diese Behandlung, welche entweder mit heissem 20gradigem Salzwasser oder 40gradiger Aetznatronlauge ausgeführt wird, geschieht folgendermaassen: Unter tüchtigem Krücken wird der Seife allmählich soviel Salzwasser oder Lauge zugesetzt, bis sie „nässt“ (d. h. wenn eine Probe auf den Daumen genommen und in den Handteller gedrückt wird, sie Feuchtigkeit hinterlässt), „flattert“ (d. h. wenn beim Aufspateln der Seife fahle, trübe Blasen fortfliegen) und guten Druck zeigt. Nach Eintreten eben-erwähnter Zeichen bedeckt man den Kessel behufs guten Absetzens des Leimes nochmals etwa 2 Stunden und schöpft dann vorsichtig die Seife vom dunklen Leime in die Form, welche gut bedeckt wird. Eine so hergestellte Seife zeigt beim Schneiden ein schönes, silberstrahlendes Ansehen. Kommt es einmal vor, dass eine Seife zu scharf getrennt ist und zu stark „nässt“, sie also unrein und fleckig werden könnte, so krückt man derselben so lange heisses Wasser zu, bis die Daumenprobe wieder weniger nässt. Der niedergeschlagene Leim wird ausgesalzen und zur nächsten Seife mit Vortheil wieder verwendet.

Das Wollfett rechnet man in der Seifenfabrikation nicht zu den vollen Fetten, weil es für sich allein versotten keine oder doch nur sehr mangelhafte Seifen gibt. Zu Kernseifen kann man höchstens gleiche

1) Seifenfabr. 1885 S. 13.

Theile des Wollfettes und anderer Fette zusammen zusetzen. Brauchbare Gemische sind :

Harz	600 Th.	500 Th.
Wollfett . . .	1500	1500
Walkfett . . .	—	500
Knochenfett . .	1500	1000

Das Sieden der Seife wird so ausgeführt, dass erst das Knochenfett und das Walkfett vorgesotten werden mit etwa 12 bis 15grädiger Aescherlauge. Die dunkle Unterlauge wird entfernt und hierauf erst das Wollfett zugegeben; auf 100 Th. Wollfett rechnet man 100 Th. 22grädige Aescherlauge als Verseifung für genügend. Schwächere Laugen dürfen nicht angewendet werden, oder man müsste nochmals stark absalzen und die Unterlaugen entfernen, was natürlich die Seifen heller macht. Damit diese Seifen aber fest werden, müssen dieselben tief eingedampft werden. Man setzt als Abrichtelaugen dann starke Laugen zu, kann auch als Kürzung im Sommer etwas calcinirte Soda überstreuen. — Die Seifen, welche aus beiden rohen Fetten gesotten werden, verbessern sich sehr durch einen Zusatz von rohem Palmöl. Das Sieden wird bei den stark gefärbten Fetten mehrmals wiederholt und mit nicht schwächeren Laugen als von etwa 16° B. ausgeführt. Eine mit schwacher Lauge gesottene Seife, welche mit viel Salz getrennt wird, entfärbt sich fast gar nicht; nur ein Ueberschuss von Lauge bewirkt dies. Es bildet sich sehr leicht runder Kern; doch bleibt die Seife weich. Man siedet daher am besten erst das Walkfett für sich und setzt, sobald dieses so weit als möglich entfärbt ist, das Harz zu. Doch ist es nicht vortheilhaft, von letzterem mehr als 15 Proc. zu nehmen. Nach dem Zusatze von Harz, welches gleich die vorhandene Schärfe aufnimmt, wird die Seife abgedampft, bis die Proben die gewünschte Zähigkeit zeigen ¹⁾.

Nach F. Eichbaum ²⁾ hat das sogen. Füllen der Cocosseifen bereits eine grosse Ausdehnung erlangt. Die durch Wasserglas vermehrten Seifen haben in erster Zeit ein schönes transparentes Aeussere; sowie solche sich aber länger auf Lager befinden, trocknen sie sehr ein, werden äusserst fest und zeigen auf der Oberfläche eine harte Kruste. Diese hart gewordenen Seifen waschen und schäumen schwer, wirken auch, durch die Härte und den durch das Wasserglas in die Seife gebrachten überschüssigen Alkaligehalt ätzend und nachtheilig auf die Haut. — Salzwasser, 15 bis 20° B. stark, wird sehr wenig und dann gewöhnlich gemeinschaftlich mit Wasserglas zur Vermehrung der billigen Toiletteseifen verwendet. Die Seifen erhalten zwar durch diese Füllung ein sehr transparentes Ansehen; doch trocknen sie nach einigem Lagern stark ein, werden unansehnlich und zeigen bei Anwendung von noch so geringem Zusatze Salzwasser, je nach der Temperatur, leicht weisslichen Ausschlag oder werden nass. — Aehnlich ist es bei Vermehrung der

1) Seifenfabr. 1885 S. 542.

2) Seifenfabr. 1885 S. 62 u. 184.

Cocosseifen durch Potaschelösung; wenn die Seifen sich auch bei Anwendung derselben schön transparent zeigen, so werden sie doch bei grösserem Zusatze leicht weich, trocknen ein, pressen sich auch nicht gut, da sie vielfach in den Stenzen hängen bleiben. — Talk findet entweder allein, oder in Gemeinschaft mit Wasserglas zum Füllen der geringen Toiletteseifen Verwendung. Den Seifen lassen sich vom Talk zwar 30 bis 40 Proc. zusetzen; doch ist der Procentsatz gewöhnlich ein bedeutend niedrigerer. Die Anwendung des Talkes erfolgt meistens in der Weise, dass man dasselbe mit etwas Cocosöl anrührt und dann dem ganzen Oelansatze zukrückt. — Eichbaum bespricht dann lobend namentlich das Transparentfüllungsmittel für Toiletteseifen von der Firma Baerle u. Sponnagel, welche seit Jahren die Seifensieder mit Wasserglas zum Vermehren der Seifen versorgt. (Der Behauptung Eichbaum's, dass das Füllen bezieh. Vermehren der Seifen unter den heutigen Zeitverhältnissen nothwendig sei, vermag Ref. nicht zuzustimmen, hält vielmehr das Füllen der Seife ebenso gut für Betrug wie das Beschweren der Faserstoffe. Wie weit übrigens diese Unsitte verbreitet ist geht daraus hervor, dass in der Fachzeitschrift ¹⁾ das Füllen der Seifen als etwas Selbstverständliches besprochen wird, so dass es fast scheint, als ob wirkliche reine Seife kaum noch im Handel vorkommt. Unter solchen beklagenswerthen Verhältnissen ist allen denen, welche grössere Mengen Seife gebrauchen, grosse Vorsicht und strenge Controle beim Ankauf sehr zu empfehlen. F.) — Schmierseife wird darnach namentlich mit Kartoffelmehl, seltener mit Chlorkaliumlauge verfälscht. Ein beliebtes Füllungsmittel besteht aus 150 Th. Wasser, 100 Th. Talk, 30 Th. Soda, 140 Th. Wasserglas. — Cattalas und Maumier in Marseille haben sogar ein französisches Patent Nr. 141 663 auf das Füllen von Seife mit in schwacher Lauge gekochten Leinsamenpressrückständen erhalten. — Eine vorzügliche und zum Reinigen der Hände sehr beliebte Bimsteinseife wird nach F. Eichbaum ²⁾ auf folgende Weise hergestellt: 25 Kilogrm. Cocosöl werden geschmolzen und in einem Theil des ziemlich heissen Oels 10 Kilogrm. feinstes Bimsteinpulver gleichmässig vertheilt. Dieses führt man am besten so aus, dass man in eine grosse Reibschale das Bimsteinpulver hineinsiebt und unter fortwährendem Reiben so lange Oel zusetzt, bis sich eine gleichförmige, ziemlich dünnflüssige Masse gebildet hat, welche dann der im Rührkessel befindlichen grösseren Oelmenge zugeführt wird. Nachdem man dem Oel dann noch 0,5 bis 1 Kilogrm. Glycerin, sowie die Farbe (40 Grm. Frankfurter Schwarz und 12 Grm. Ultramarinblau in Oel angerieben) zugesetzt hat, rührt man bei 35° auf bekannte Weise 12,5 Kilogrm. 40grädige Lauge mit 1 Liter Wasser verdünnt ein, parfümirt, wenn die Masse guten Verband zeigt, mit 100 Grm. Bergamott-, 30 Grm. Citronen- und 30 Grm. Thymianöl und gibt sie in

1) Seifenfabr. 1885 S. 86, 184, 326, 388, 411, 471.

2) Seifenfabr. 1885 S. 242.

die Form. Letztere wird sodann zugedeckt. Die fertige Seife wird entweder in kleine viereckige Stücke geschnitten und gestempelt, oder auch in glatten Formen gepresst.

Bouzon in Marseille hat sich folgendes Verfahren zur Herstellung einer Wasch- und Bleichseife in Frankreich patentiren lassen (Nr. 141 664).

Ansatz:	50 Kilogrm.	Palmkernöl oder Palmöl (gebleicht),
	25	„ Cocosöl oder Coprahöl,
	25	„ Talg oder Knochenfett,
	125	„ kaustische Sodalauge von 22° Bé.,
	1	„ Borax in 18 Liter Wasser gelöst,
	10	„ Salmiakgeist von 22° Bé.,
	9	„ Terpentinöl.

Nachdem die Fettstoffe gereinigt sind, werden sie mit 50 Kilogrm. Lauge verseift. Dann bringt man die Masse zum Kochen und gibt mit Abstand von 10 zu 10 Minuten den Rest der Lauge in Mengen von 10 Kilogrm. hinzu. Wenn Alles gut gebunden ist, schüttet man die Boraxlösung in den Kessel und mischt gut. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde wird das Feuer entfernt und die Seife solange der Ruhe überlassen, bis sie lauwarm geworden ist. Alsdann mischt man zunächst das Terpentinöl und dann den Salmiakgeist unter fleissigem Krücken in die Seife. Man deckt den Kessel zu und hält die Seife während 5 bis 6 Stunden auf einer beständigen Temperatur von 45 bis 50°. Alsdann gibt man sie in die Form, worin sie sich bald härtet ¹⁾.

Das Verfahren von J. Longmore in Liverpool (*D. R. P. Nr. 29 447) zur Gewinnung hellfarbiger Seife oder hellfarbiger Fettsäuren aus rohem Baumwollsamönl oder aus den Reinigungsrückständen dieses Oeles besteht darin, dass man das Oel oder die Rückstände in irgend einer bekannten Weise verseift, die erhaltene Seifenlösung dann statt mit Kochsalz mit Aetznatronlauge aussalzt, die Unterlauge mit dem darin gelösten Farbstoffe abzieht und endlich die zurückbleibende Seife durch Zusatz oxydirender oder Chlor abgebender Stoffe bleicht, etwa noch durch eine Mineralsäure die Fettsäuren ausscheidet.

Von Walkseife für Tuchfabriken wird nach Eichbaum ²⁾ hoher Fettsäuregehalt, möglichste Neutralität und Geruchlosigkeit verlangt. Zu diesem Zwecke werden wesentlich thierische Fette verarbeitet. Eine Talgkernseife, welche aus bestem, reinem Talg mittels 13 bis 15-grädiger Lauge hergestellt wird, findet von Hartseifen wohl am meisten zum Walken Verwendung. Fabricirt wird solche Seife gewöhnlich auf die Art, dass man den angesetzten Talg erst mit einer kleinen Menge 8grädiger Lauge in Verband bringt, durch allmählichen Zusatz weiterer 13 bis 15grädiger Lauge einen klaren Seifenleim herstellt, den letzteren bis zum „Spinnen“ abdampft und nach guter Abrichtung aussalzt. Der erhaltene Kern wird hierauf auf bekannte Weise klar gesotten, leicht ver-

1) Seifenfabr. 1885 S. 124.

2) Seifenfabr. 1885 S. 229.

schliffen und nach einiger Ruhe, zwecks guten Absetzens der Unterlauge, in die Form gegeben und warm zugedeckt. Eine so aus reinem Talg hergestellte Seife wird etwa 62 bis 64 Proc. Fettsäuregehalt haben und, da sie vermöge ihrer Fettigkeit einen dichten, stehenden Schaum gibt, auch allen Ansprüchen genügen. Man schneidet die Seife vielfach in Riegel von 2,5 bis 5 Kilogramm, und werden diese dann in den Tuchfabriken durch die Hobel in Spähne verwandelt, in heissem Wasser gelöst und hierauf in Gebrauch genommen; vorzugsweise wird die Seife so zum Walken von Flanellen, sowie weissen und hellfarbigen feinen Tuchen verwandt. — Die Oleinkernseife wird entweder nur aus Saponificat-Olein, oder auch aus diesem in Verbindung mit Talg, Palmöl u. dgl. hergestellt. Vortheilhaft lässt sich eine Oleinkernseife so herstellen, dass man eine mit 50 bis 52 Proc. Kalk eingestellte 22grädige Aescherlauge durch Aetznatron auf 27 bis 28° B. bringt und fast die ganze zum Oleinansatz erforderliche Menge Lauge (auf 1 Th. Olein wäre etwa 1 Th. Lauge zu rechnen) nebst etwas Salz in den Kessel gibt und der beständig siedenden Lauge dann allmählich das Olein zusetzt. Auf solche Weise erfolgt ein gleichmässiger Verband der Oelsäure, auch wird durch die Benutzung so starker Lauge die Bildung von Schaum verhindert. Wenn der Seife nach getroffener Abrichtung noch etwas Salz fehlen sollte, so setzt man es jetzt zu, und wird hiernach die Seife schon als ein guter, schaumfreier Kern im Kessel liegen, so dass ein Klarsieden meistens wegfallen kann. Die Unterlauge wird, nachdem sie sich gut abgesetzt, ausgepumpt oder abgelassen und dafür etliche Eimer 7grädige Lauge in den Kessel gegeben; mit letzterer lässt man den Kern zur vollständigen Sättigung mit Alkali noch einige Zeit durchsieden. Hierauf wird die Seife mit Wasser verschliffen und zwar so, dass die Unterlauge anfängt leicht zu leimen. Nachdem dann die Seife gut bedeckt der Ruhe überlassen war, wird sie vorsichtig vom geringen Niederschlag abgeschöpft und in die Form gegeben und letztere dann gut zugedeckt. — Will man die Festigkeit einer Oleinkernseife erhöhen und z. B. etwas gebleichtes Palmöl zusetzen, so kann solches erst erfolgen, nachdem das Olein die im Kessel befindliche starke Lauge theilweise gesättigt ist, worauf dann erst das Palmöl nebst entsprechender Lauge zugegeben wird. — Weiter findet auch die Walkfettkernseife in einigen Tuchfabriken vortheilhafte Verwendung. Das Walkfett wird bekanntlich aus dem Seifenwasser der Tuchfabriken durch Zersetzung mittels Schwefelsäure gewonnen. Der Werth des Walkfettes schwankt sehr, je nachdem in den Tuchfabriken, aus denen es stammt, beste oder geringere Seifensorten verwandt wurden. Ferner ist die Farbe des Fettes bedeutungsvoll, da man bei dunklerem Walkfett zum Sieden auf mehreren Wassern gezwungen wird, auch das Ansehen der hergestellten Seifen weniger ansprechend ist. Da das Walkfett eine reine Fettsäure ist, so lässt es sich leicht auf ähnliche Weise wie das Olein verseifen, und kann man eine recht gute Kernseife mit etwa 62 Proc. Fettsäuregehalt davon erhalten. Vielfach wird auch das Walkfett mit mehr oder weniger grossen Mengen

anderer heller Hartfette auf Kern versotten, und erhält eine so hergestellte Seife natürlich ein besseres Ansehen und mehr Griff. — Eine vorzügliche und sehr gehaltreiche Walkseife ist ferner die Olivenölkernseife, welche aus raffinirter Olivenölfettsäure von 18 bis 20grädiger Lauge hergestellt wird. Fabricirt wird diese Lauge in der Weise, dass man, ebenso wie bei der Oleinkernseife angegeben, fast die gesammte, zur Verseifung des Fettansatzes erforderliche Lauge in den Kessel gibt, dann nach und nach die Fettsäure zusetzt und, wenn klarer Leim vorhanden, denselben abrichtet, aussalzt und den Kern klar siedet. Die weisse, ziemlich feste Seife wird dann, nach mehrstündiger Ruhe im bedeckten Kessel, meistens in kleinere Formen gegossen und kalt gekrückt. Bedeutend grösser wie von Kernseifen, kann wohl der Verbrauch von Schmierseifen zu Walkzwecken angenommen werden, da sich namentlich in den letzten Jahren diese Seifen, welche eine bequemere und einfachere Verwendung bieten, stark in die Tuchfabriken eingeführt haben. Ausserdem kommt bei diesen Seifen in Betracht, dass sie grösstentheils mit reinen Potaschlaugen hergestellt werden und das fettsaure Kali, wie von den Tuchindustriellen vielfach behauptet wird, eine vortheilhaftere Wirkung auf Stoff und Gewebe ausübt, wie das fettsaure Natron. Hauptsächlich sind es zwei Schmierseifen, welche sich wegen ihres höheren Fettsäuregehaltes grosser Beliebtheit und starker Verwendung in den Tuchfabriken erfreuen, die Naturkorn- und die weisse Elaïnschmierseife. Der Fettsäuregehalt dieser Seifen kann, wenn der Verwendung entsprechend, genügend stearinreiche Fette zu ihrer Herstellung verarbeitet waren, auf durchschnittlich 42 Proc. angenommen werden. — Zu einer Naturkornseife, welche sich zum Walken gut bewähren würde, kann man etwa 1 Th. Talg, 2 Th. weiche Fette (als Kamm- und Schweinefett), 2 Th. Leinöl ansetzen und etwas Palmöl zum Färben nehmen; im Sommer könnte das Leinölverhältniss auch noch etwas reducirt und dafür Oleïn, Cotton- oder Arachidöl genommen werden. Zum Sieden der Seife wäre eine 23grädige Durchschnittslauge zu empfehlen, wovon etwa 156 Th. für 100 Th. Fettansatz erforderlich sind. Die Seife darf ferner nicht zu stark eingedampft werden, da, wenn ihr der nöthige Feuchtigkeitsgehalt fehlt, sie zu fest wird und sehr schwer kornt; die Abrichtung hat auf „leichte Blume“ zu erfolgen, und das Vergiessen der Seife in die Fässer geschieht am besten bei 75 bis 80°. — Eine Elaïnschmierseife zum Walken würde sich zweckentsprechend aus Kammfett, Oleïn und Leinöl herstellen lassen, ein Zusatz von Talg, Arachid- oder Cottonöl aber auch sehr vortheilhaft sein. Ein guter Ansatz wäre etwa 5 bis 6 Th. Kammfett, 1 bis 2 Th. Oleïn und 4 Th. flüssige Oele. Man verwendet zur Herstellung dieser Seife ebenfalls eine 22 bis 23grädige Durchschnittslauge, und zwar eine 18 bis 19grädige Verbands- und eine 25 bis 26grädige Siedelauge. Um der Seife ein silberstrahliges, weisses Ansehen zu verleihen, nimmt man zu derselben keine reine Potaschlauge, sondern auch etwa 20 Proc. Sodaslauge. Ein grösserer Zusatz 24grädiger Potaschlösung ist bei obiger

Fettmischung fast immer nöthig, da sowohl Olein wie Kammfett gewöhnlich ein schwerfälliges, zähes Sieden der Seife veranlassen; durch solche Richtigstellung mittels starker Potaschlösung wird ferner auch ein zarteres, weisseres Fabrikat, sowie bessere Ausbeute, erzielt. Die Abrichtung der Seife erfolgt auf „Blume und Laugenring“, und müssen sich die von der fertigen Seife entnommenen Glasproben klar, kurz, fest mit bemerkbarer Blume zeigen und nach einiger Zeit weiss werden. — Ausser den beiden vorgenannten werden auch wohl in einigen Tuchfabriken noch glatte Oelseifen, welche entweder aus reinem Leinöl, oder mit einem geringen Zusatz von Cotton- oder Arachidöl hergestellt sind, zum Walken verwandt; doch ist der Verbrauch an diesen Seifen zu Walkzwecken wohl nur als gering anzusehen.

Bei der Beurtheilung der zum Walken verwendeten Kernseifen kommt nach Th. Morawski und H. Demski¹⁾ ausser der Analyse die Frage in Betracht, ob die Seife einen zum Walken geeigneten Seifenleim zu bilden im Stande ist. Da jeder Seifenleim bei höheren Temperaturen eine dünnflüssige, wässerige, zur Verfilzung der Wollhaare ungeeignete Beschaffenheit annimmt, so wird derjenige Leim der bessere sein, welcher noch bei einer höheren Temperatur, wie sie bei der Walke vorkommen kann, eine gewisse, die Verfilzung der Wollhaare fördernde Zähigkeit beibehält. Löst man unter Erwärmung in einem Becherglase im kochenden Wasserbade 10 Grm. fein geschabter Seife in 100 Kubikcentim. Wasser auf, so erhält man eine dünnflüssige Seifenlösung. Kühlt man diese nun durch Einstellung in kaltes Wasser ab und rührt mit einem Thermometer um, welches man zeitweilig heraushebt, so beobachtet man, dass die Lösung bei einer bestimmten Temperatur zähflüssig und fadenziehend wird, zu „spinnen“ beginnt, worauf bald das Erstarren zu einem festen Seifenleime erfolgt, während im Verlaufe dieser Erscheinungen sich die Temperatur nur unbedeutend ändert. Der Temperaturgrad, bei welchem dieses Spinnen der Seifenlösung eintritt, ist nun bei den aus verschiedenen Fetten erzeugten Seifen ein sehr verschiedener. Im Allgemeinen scheint das Eintreten dieser Spinnprobe vorwiegend abhängig zu sein vom Schmelzpunkte der in der Seife enthaltenen Fettsäuren; jedoch nimmt die Spinntemperatur in viel schnellerem Grade ab als die Schmelzpunkte. So z. B. gab eine Talgkernseife, deren Fettsäuren bei 43,5° schmelzen, eine Spinntemperatur von 34°; hingegen stellte sich bei einer Marseiller Seife, deren Fettsäuren bei 26° schmolzen, das Spinnen erst bei 4° ein. Da der Wassergehalt der Seifen auf die Spinnprobe keinen merklichen Einfluss ausübt und daher unberücksichtigt bleiben kann, so gestaltet sich die Ausführung dieser Probe sehr einfach. — In den Tuchfabriken wird bekanntlich die zum Walken bestimmte Seife, falls nicht die Verwendung neutraler Seifen geboten erscheint, durch Zusatz von Soda ausgeschärft. So bestand z. B. ein Seifenleim für die Walke sogen. rohfter Waare aus 89,3 Proc. Wasser,

1) Dingl. polyt. Journ. 257 S. 530.

3,6 Proc. Soda und 7,1 Proc. wasserfreie Seife. Nimmt man nun an, dass die zur Herstellung dieses sogen. Gärbers verwendete Seife 25 Proc. Wasser enthielt, so wurden zur Bereitung desselben verwendet: 8,9 Th. Seife mit 25 Proc. Wasser, 87,5 Th. Wasser und 3,6 Th. Soda; also war diese Seife etwa im 10fachen Gewichte Wasser gelöst. Dieses Verhältniss wurde annähernd bei den meisten untersuchten Gärbern angetroffen und deshalb auch für die oben bezeichnete Probe das angegebene Verhältniss von 1 : 10 benutzt. — Es war nun die Frage, ob dieser beträchtliche Sodazusatz ausserdem, dass er den Leim stark alkalisch macht, nicht auch noch eine andere Wirkung auf die Eigenschaften des Seifenleimes ausübe. So bedeutende Sodamengen, wie angeführt, konnten eine namhafte Verringerung des Lösungsvermögens des Wassers für Seife veranlassen und die Seife jenem Zustande näher bringen, in welchem sie sich aus dem Wasser ungelöst ausscheidet, d. h. ausgesalzen wird. Aus diesem Grunde wurden verschiedene Seifen im 10fachen Gewichte heissen Wasser aufgelöst, kleine Mengen Soda zugesetzt und nun wieder die Spinn-temperatur beobachtet. Es ergab sich, dass durch geeignete Zugabe des genannten Salzes die Spinn-temperatur wesentlich erhöht werden kann, so dass der Zusatz von Soda zum Seifenleime nicht bloss die Wirkung hat, letzteren alkalisch zu machen, sondern auch widerstandsfähiger gegen höhere Temperaturen, oder mit anderen Worten, dem Seifenleime auch bei höherer Temperatur, welche in der Walke eintreten kann, seine der Verfilzung der Fasern günstige Beschaffenheit zu erhalten. — Eine ganz ähnliche Wirkung üben mässige Zusätze von Kochsalz und diese Thatsache könnte vielleicht praktische Verwendung finden dort, wo man Seifen verwendet, deren Spinn-temperatur zu niedrig liegt und wo man mit neutraler Seife zu arbeiten gezwungen ist. Bei einem Seifenleime, der aus einer Talgkernseife (10 Grm. Seife in 100 Kubikcentim. Wasser, Schmelzpunkt der Fettsäuren 45°) hergestellt war, trat die Faden ziehende Beschaffenheit bei 41° ein; nach neuerlichem Erwärmen und Zusatz von 2 Grm. Soda trat das Spinnen bei 70° ein. Bei einem zweiten Versuche mit derselben Seife wurde durch Zusatz von 1,5 Grm. Kochsalz unter sonst gleichen Verhältnissen derselbe Erfolg erzielt. Bei einer Seifenlösung (10 Grm. Seife in 100 Kubikcentim. Wasser), welche bei 25° zu spinnen begann, wurde durch Zusatz von 1,5 Grm. Kochsalz die Spinn-temperatur auf 60° gebracht. Ein aus Sulfurölseife erzeugter Leim (10 Grm. Seife in 100 Kubikcentim. Wasser) spann bei 8,5°; durch Zusatz von 1 Grm. Kochsalz stieg die Spinn-temperatur auf 54°.

M. Dechan und Th. Maben¹⁾ meinen, Seife enthalte oft dreibasisches Natriumoleat, welches mit Wasser in normales Oleat und freies Alkali zerfällt:



Es gelang bis jetzt nicht, die basischen Salze zu isoliren.

1) Pharm. Journ. 1885 S. 1025.

Rotondi¹⁾ will den elektrischen Strom zur Verseifung der Fette verwenden. Darnach verseift bei Benutzung geeigneter Diaphragmen das Chlornatrium sehr leicht die Fette, indem es Seife, Glycerin und freies Chlor erzeugt, welche getrennt gesammelt werden können. Eine solche Verwendung soll besonders für jene industriellen Anlagen von Vortheil sein, in denen Textilfasern gebleicht werden und welche etwa beträchtliche, Nachts unbenutzte Wasserkräfte besitzen. In diesen Anstalten könnte man mit wenigen Kosten mit Betrieb einer Dynamomaschine die Nacht hindurch Seife erzeugen, Natronhydrat und Chlor, welche die zum Bleichen der Pflanzenfasern unentbehrlichen Stoffe sind.

Von mehreren Seiten war sonderbarer Weise behauptet worden Mineralöl sei verseifbar. B. Jeserich²⁾ zeigt, dass dieses selbstverständlich nicht der Fall ist (vgl. S. 961).

Zur Bestimmung des Harzes in Seifen zersetzt Heiner³⁾ von zwei gleichen Mengen der betreffenden Probe die eine mit Schwefelsäure und bestimmt das Gewicht der harzhaltigen Fettsäuren. Die andere wird in Wasser gelöst, mit Kochsalzlösung ausgefällt, die das Glycerin und Harz enthaltende Flüssigkeit im Scheidetrichter von der aufschwimmenden Seifenmasse getrennt, diese mit Salzwasser ausgewaschen, nochmals in Wasser gelöst, wieder ausgefällt und ausgewaschen und endlich mit Schwefelsäure zersetzt. Der Gewichtsunterschied der in beiden Proben bestimmten Fettsäuren gibt den Harzgehalt der untersuchten Seife an.

Firnisse, Anstriche und Kitte.

Entgegen den Angaben von C. Henry⁴⁾ zeigt O. Donner⁵⁾, dass sich die Alten vorwiegend des sog. punischen Wachses zur Malerei bedienten, d. i. gelbes Wachs, welches an der Luft gebleicht, dann mit Meerwasser und etwas natürlicher Soda gekocht wurde, um es geschmeidig und zähe zu machen. Während das nur natürlich gebleichte Wachs, mit etwas Olivenöl zusammen geschmolzen, eine unangenehm schlüpfrige, coagulirende Masse gibt, erhält man bei Olivenölzusatz zu dem punischen Wachse eine angenehm geschmeidige, gleichmässige, weich-ziehbare Masse, welche sich ganz vortrefflich für die Ueberziehung der Schreib- und Zeichentafeln eignet, also auch ebenso gut für farbige Wachse bezieh. für Malereien mittels Wachsfarben.

Nach H. Stockmeier⁶⁾ ist die Verfälschung des Leinöles mit anderen billigen fetten Oelen durch die Preisverhältnisse so

1) Rivista dell' Eletticità 1885 S. 282.

2) Seifenfabr. 1885 S. 374 u. 608.

3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1885 S. 434.

4) L'encaustique et les autres procédés de peinture chez les anciens, histoire et technique par Henry Cros, statuaire et peintre, et Charles Henry, bibliothécaire à la Sorbonne. (Paris 1884. J. Rouam.)

5) Technische Mittheil. f. Malerei 1885 S. 37.

6) Technische Mittheil. f. Malerei 1885 S. 58.

gut wie völlig ausgeschlossen. Dagegen ist wiederholt eine Verfälschung mit Harzöl beobachtet und eine solche mit schottischen Mineralölen wahrscheinlich. Indien führt neuerdings Leinsamen aus, welcher in England und Holland besonders wegen des Oelkuchens verarbeitet wird; das dabei gewonnene Oel ist das Nebenprodukt. Dieses Leinöl, welches sich äusserlich von dem aus *Linum usitatissimum* gewonnenen nicht unterscheidet, zeigt die Eigenschaft, selbst nach dem Kochen mit Bleioxyd nicht zu trocknen oder erst ganz allmählich unter ganz anderen Eigenschaftsausserungen sich zu verdicken. Dieses Leinöl ist schon öfters in Folge seines geringen Preises im Handelsverkehre in betrügerischer Weise erschienen und hat die grössten Uebelstände hervorgerufen.

M. Müthel und C. Lütcke in Berlin (D. R. P. Nr. 29 961) empfehlen die Herstellung von Firniss durch Behandlung von Oelen mit verschiedenen Gasen oder Gasgemischen, welche man vorher der Einwirkung elektrischer Entladungen ausgesetzt hat. Die gebildeten hoch oxydirten und leicht zersetzbaren Sauerstoffverbindungen sollen bei einer mässigen Temperaturerhöhung in Sauerstoff und in ihre niedere Oxydationsstufe zerfallen und der entstehende Sauerstoff dann oxydirend auf die mit demselben in Berührung befindlichen Fettsäureverbindungen wirken¹⁾. Besonders sollen sich dazu eignen ein Gemisch von äquivalenten Mengen Chlor mit Wasserdampf; Schwefligsäureanhydrid mit Luft oder Sauerstoff; Schwefligsäureanhydrid mit Untersalpetersäure; Stickstoff mit Sauerstoff und Wasserstoff, Stickoxydul mit Luft oder Sauerstoff u. dgl. (J. 1884. 1330).

Zur Herstellung von Oelfarben wird nach K. C. Schnitter in Berlin (D. R. P. Nr. 32 506) die Farbe mit etwa 40 Proc. weniger Oel als bisher gebräuchlich angerieben, dann längere Zeit erhitzt, bis die anfangs erhärtete Masse dünnflüssiger und geschmeidig wird, und hierauf nochmals gerieben. Sie erhält hierdurch die erforderliche Geschmeidigkeit.

Die Ursachen des Nachdunkelns der Oelfarben liegen nach R. Kayser²⁾ namentlich bei Verwendung von Zinnober theilweise in der Zusammensetzung der verwendeten Firnisse. Wird ein mit Bleiglätte gekochter Firniss mit Zinnober verrieben, so bildet sich Schwefelblei. Man sollte daher für Oelmalerei nur mit borsauem Manganoxydul bereitete Firnisse verwenden.

Das sogen. Einschlagen der Oelfarben bei Oelgemälden bespricht G. Buchner³⁾.

J. Treumann⁴⁾ macht Mittheilungen über Farbenanstriche und Lacküberzüge.

D. J. Freire⁵⁾ führt die Oxydation der Oele auf die Lebens-

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 255 S. *474.

2) Mittheil. d. bayer. Gewerbemus. 1885 S. 21.

3) Technische Mittheil. f. Malerei 1885 S. 51.

4) Glaser's Annal. 1885 S. 125.

5) Chem.-techn. Centralanz. 1885 S. 607.

thätigkeit niederer Organismen zurück. Schon vor langer Zeit hatte de Saussure beobachtet, dass während des Ranzigwerdens nicht nur eine Bindung von Sauerstoff, sondern auch eine Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff stattfand. Es zeigt sich, dass dieser Vorgang zuerst langsam ist, nachher aber sehr lebhaft wird, ja dass selbst eine Erhöhung der Temperatur stattfindet, besonders wenn poröse Stoffe mit dem Oele getränkt sind. Freire kam nun auf die Idee, dass solche Wirkungen nicht allein der Verbindung mit dem atmosphärischen Sauerstoff zuzuschreiben seien. Ein Tropfen Leinöl auf den Objektträger ausgebreitet und der atmosphärischen Luft zugesetzt, liess nach ungefähr einer Viertelstunde kleine Längsgebilde erkennen, die ein wenig gekrümmt waren und schnell an Länge zunahmen. Bei einem gewissen vorgeschrittenen Grad der Entwicklung trat aus einem seiner Enden ein kurzes Rohr heraus, welches dann seinerseits zunahm, indessen nur selten die Grösse des ursprünglichen Längsgebildes erreichte. So glichen diese beiden aneinandergefügten divergirenden Längsgebilde mit ihrer Krümmung und Verbreiterung am oberen Ende zwei mit ihren Stielen vereinigten Blättern. Zuweilen erschien in der Mitte dieser 2 Glieder wie eine Knospe ein drittes aber viel kleineres. Diese Glieder sind das verästelte Mycelium der Pflanze, die Freire nach ihrer Gestalt und nach dem Mittel, in dem sie lebt, *Microclados oleorum* genannt hat. Aus den verbreiterten Enden dieser Glieder nun treten die Sporen heraus, welche zur Fortpflanzung d. h. zur Bildung neuer Pflanzen dienen. In der That fanden sich 24 Stunden nachher, als dieselbe Glasplatte unter einer Glocke, doch ohne Abschluss der Luft, gelassen war, eine weit beträchtlichere Anzahl von Mycelien, theils einfache, theils solche, bei welchen die Verästelung schon angedeutet war, vor. An der Seite dieser Mycelien bemerkte man Anhäufungen von Körnern, welche mit einer schützenden Membran umkleidet waren, ohne Zweifel Sporen und Sporangien, die in Form einer Rakete verlängert waren; ausserdem wurden tafelförmige Krystalle von dunklerer Farbe bemerkt, welche wahrscheinlich von Margarinsäure herrühren, die durch die Wirkung des Fermentes in Freiheit gesetzt ist. — Die Mycelien im Leinöl sind von weisser Farbe, transparent und ohne Bewegung. Der Zeitpunkt, in dem die kleinen Mycelien anfangen sich im Gesichtsfelde des Mikroskops auszubreiten, fällt mit dem Anfang des Trockenwerden des Oeles zusammen und letzteres ist somit an die Gegenwart dieser Kryptogamen gebunden. So wird auch im Allgemeinen bei der Oxydation der Oele erklärt, warum die Entwicklung von Kohlensäure im Anfang langsam und später rasch vor sich geht. Die Zahl nämlich der kleinen Organismen, durch welche die Oxydation vor sich geht, ist sehr gering im Anfang und die Entwicklung derselben ist noch unvollständig, nach einiger Zeit vermehrt sich ihre Zahl und die kleinen wachsen zu ihrer vollen Grösse aus, und somit ist es natürlich, dass auch die Wirkung weit kräftiger werden muss, bis schliesslich die Oxydation auf ihrem Höhepunkt angekommen ist; von da ab sinkt sie dann später wieder, wenn nämlich

die Stoffe, welche zur Ernährung der kleinen Wesen nothwendig sind und welche dem Mittel entzogen werden, in dem sie leben, aufgezehrt sind. — Es wurde sodann ein Erdnussöl untersucht, welches bereits seit langer Zeit ranzig war und auch hier fand sich eine grosse Anzahl von Mycelien und Sporen vor. Die Pilze des Erdnussöles haben dieselbe Gestalt, dieselbe Farbe und dieselben Grössenverhältnisse wie die des Leinöls. Die freie Säure des Oeles ist bei beiden durch die Kryptogame selbst, d. h. durch ihre oxydirende Thätigkeit hervorgerufen. Es gibt aber einen Unterschied zwischen Microclados der trocknenden und der nicht trocknenden Oele; während die ersteren unbeweglich sind, zeigen die letzteren eine ziemlich schnelle Bewegung. Dies erklärt sich durch das Festwerden des Leinöls, da die Mycelien an den getrockneten Punkten haften bleiben, während die nicht zu trocknenden Oele immer einen gewissen flüssigen Zustand beibehalten, welcher den kleinen Wesen Beweglichkeit gestattet. Es ist kein Zweifel, dass die fremden Substanzen, welche gewöhnlich bei der Bereitung der Oele in selbige eintreten, die Ursache ihrer Veränderung sind, es sind schleimige und eiweissartige Substanzen, welche den Sporen zur Nahrung dienen und ihnen somit das Leben unterhalten, dessen Bedingung die Oxydation des Olein, Margarin u. s. w. ist. Beweis dafür ist, dass, wenn man das Olivenöl z. B. von diesen schleimigen Stoffen befreit (mit Hülfe einer Bleiplatte bei gleichzeitiger Einwirkung des Sonnenlichtes, wie Uhrmacher zu thun pflegen), sich dieses Olivenöl eine fast unbegrenzte Zeit hindurch hält, ohne ranzig zu werden. Die Rolle, welche hier der Microclados oleorum übernimmt, besteht darin, den atmosphärischen Sauerstoff auf das Olein, Margarin u. s. w. zu übertragen, wobei das Glycerin durch die oxydirende Wirkung meist völlig zerstört wird. Daher kommt das gleichzeitige Auftreten dieser Säuren im Verein mit Kohlensäure und Wasserstoff. Diese oxydirende Wirkung des Fermentes auf das Glycerin liesse sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Da aber vorauszusetzen ist, dass keine vorherige Zerlegung des Oleat in freie Säure und freies Glycerin statt hat, so wird folgende Gleichung der Wahrheit entsprechen:



Man weiss, dass viele Stoffe in Berührung mit Oelen und Fetten deren Oxydation begünstigen, z. B. das borsäure Manganoxydul und die Bleiglätte, welche angewandt werden, um das Trockenwerden des Leinöls zu beschleunigen. Nach Barruel und Jean genügen einige Milligramme des borsäuren und benzoësauren Manganoxydul, um solche Wirkung hervorzubringen. Das zeigt, dass jene zwei Salze die Lieblingsnahrung des Microclados oleorum bilden. Gewisse Metalle, wie Kupfer und Blei, verhindern die Entwicklung der Pflanze nicht, aber sobald einmal die fetten Säuren in Freiheit gesetzt sind, verbinden sich dieselben mit besagten Metallen zu Salzen, welche giftige Eigenschaften auf das Ferment ausüben.

R. Kayser¹⁾ macht bei Untersuchung von Farben auf Bleigehalt darauf aufmerksam, dass Firniss 3 bis 7 Proc. Bleioxyd in unschädlicher Form enthält.

Zur Beseitigung des alten Lackanstriches von Wagen. Thüren u. dgl., empfiehlt M. Meyer in Berlin (D. R. P. Nr. 30 366) ein Gemisch von 5 Th. 36procentigem Wasserglas, 1 Th. Ammoniakflüssigkeit und 1 Th. 40procentiger Natronlauge.

Zur Klärung trüber Schellackfirnisse werden sie mit etwa 25 Proc. Benzin geschüttelt, welches man nach Trennung beider Flüssigkeiten entfernt. Auch wird empfohlen, Schellack vor dem Lösen in Spiritus mit Benzin zu waschen²⁾.

Zum Bemalen von Gegenständen aus Holz, Papier, Metall u. dgl. wird nach A. Semal in Nivelles (D. R. P. Nr. 32 073) eine Lösung von Kautschuk oder Guttapercha in Benzin oder einem anderen leicht flüchtigen Lösungsmittel mit entsprechenden Farben und Bleiweiss gemischt auf die Oberfläche eines Wasserbades gegossen. In dem so erzeugten beweglichen Farbenhäutchen werden durch ein Luftgebläse Zeichnungen wie Marmorirung, Holzmaserung u. s. w. hervorgebracht, worauf dasselbe vom Wasserbade abgehoben und auf die zu verzierenden Gegenstände gebracht wird, an welchen es stark anhaftet.

Nach J. B. Barton in Rixdorf bei Berlin (D. R. P. Nr. 30 776) werden zur Herstellung von Korkteppichen oder Linoleum Korkmehl und oxydirtes Leinöl, ehe man sie auf das Gewebe bringt und mit letzterem vereinigt, zwischen zwei wagerecht angeordnete, fast dicht an einander liegende Walzen hindurchgeführt und dadurch in schmale, dünne Streifen ausgewalzt. Diese werden dann, wie dies bisher mit den Kügelchen der Fall war, auf dem Gewebe befestigt.

H. Wilson in London (Engl. P. 1884 Nr. 6051) empfiehlt eine Lösung von Nitrocellulose in Amylacetat als Firniss.

C. Lortzing in Charkow (D. R. P. Nr. 30 318) will den in irgend einer Weise aus den Abwässern der Wollwäschereien, Walkereien u. dgl. abgeschiedenen Wollfettschlamm trocknen, pulvern, mit einer entsprechenden Menge kohlen saurem Kalk mischen und als sogen. Asphalt comprimé und Asphaltmastix verwenden.

Um Harze zu härten werden dieselben nach C. Zimmer in Sachsenhausen (D. R. P. Nr. 30 000) in flüssigem Zustand mit Kalk behandelt. Dadurch werden gewisse Säuren beseitigt, und die Erweichung der Harze tritt bei höherer Temperatur ein. Man kann auch die trocknen Harze in Pulverform mit Kalk mengen und in diesem Gemenge erst vor dem Gebrauch durch Erhitzen oder Lösen die chemische Wirkung des Kalks eintreten lassen.

1) Corresp. d. Ver. bayer. Chem. 1885 S. 19.

2) The Oil and Colourm. Journ. 1885 S. 514.

Kautschuk u. dgl.

Bekanntlich enthalten viele bei uns wachsende Pflanzen Milchsaft und in diesem kommt Kautschuk vor. Nach G. Kassner¹⁾ enthält nun die als Unkraut überall vorkommende Gänse-distel, *Sonchus oleraceus*, in ihrem Saft Kautschuk und liefert ausserdem eine an Potasche sehr reiche Asche. Um den Kautschuk zu gewinnen, wurde die trockene Pflanze mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, der Abdampf-rückstand desselben mit Alkohol ausgekocht. Der ungelöst gebliebene Rückstand, vom Verfasser „Rohkautschuk“ genannt, wurde sodann mit alkoholischer Kalilauge erwärmt und wiederholt mit verdünntem heissem Alkohol ausgewaschen. Durch letztere Behandlung wurden noch anhaftende Fett- bez. Wachsarten, sowie auch das Chlorophyll dem Rückstande entzogen; dieser bestand aus elastischem, noch etwas dunkel gefärbtem Kautschuk, welcher in Schwefelkohlenstoff und Chloroform völlig, in Aether zum Theile löslich war. Es wurden so 4,13 Proc. Extract und daraus 0,41 Proc. Rohkautschuk bezieh. 0,16 Proc. Reinkautschuk erhalten. Ferner wurde eine Probe des getrockneten Krautes erst mit Alkohol ausgezogen und dann der Rückstand mit Benzin. Der Alkohol entzog 13,59 Proc., von denen 6,58 Proc. in Wasser löslich und 7,01 Proc. darin unlöslich waren; es bestand dieser Theil grösstentheils aus Chlorophyll u. dgl. Der von der Erschöpfung mit Alkohol gebliebene Rückstand wurde nun mit Benzin behandelt und ergab 0,92 Proc. Extract, welcher, mit Alkohol ausgekocht, 0,272 Proc. eines schon recht reinen, nur etwas grünlich gefärbten Kautschuks hinterliess. — Es wird nun vorgeschlagen (D. R. P. Nr. 34 334) das getrocknete Kraut zu mahlen und zu sieben. Der Rückstand auf den Sieben besteht bei *Sonchus oleraceus* aus feinen, sich in einander verwirrenden Haaren, welche eine dichte Pflanzenwolle (etwa 5 Proc.) abgeben. Diese wird noch besonders von den Holz- und Rindentheilen gereinigt und kann dann als Material zur Papierbereitung Verwendung finden. Das abgesiebte Pulver wird in einem Extractionsapparat mit Benzin oder Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Die dunkelgrüne Lösung wird eingedampft, und der Rückstand wird mit Alkohol oder kalihaltigem Alkohol ausgekocht. Farbstoffe, Wachs und Fett gehen in Lösung, während unreines Kautschuk (0,14 Proc.) zurückbleibt. Dieses kann durch Lösen in Schwefelkohlenstoff und Ausfällen mittels Alkohols weiter gereinigt werden. Aus der heissen alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten Wachs und Fett ab (2 bis 3 Proc.). Die davon getrennte Flüssigkeit liefert, mit Zinkstaub gekocht, Tschirch'sches Reinchlorophyll, welches als unschädlicher grüner Farbstoff Verwendung findet. Der Rückstand in den grossen Extractionsgefässen, ein den vollen Nährwerth des Heues besitzendes Pflanzenpulver, wird durch heisse Luft von den letzten Dämpfen des Lösungsmittels

1) Archiv der Pharm. 223 S. 481.

befreit und alsdann durch Pressen in die Form von Kuchen gebracht, welche ein leicht verdauliches Viehfutter bilden.

E. Heckel und F. Schlagdenhauffen¹⁾ machen auf den Baum *Butyrospermum* oder *Bassia Parkii* als Guttaperchaquelle aufmerksam. Der Baum bildet namentlich am oberen Senegal und am Nil ganze Wälder, die aus dem Saft durch Verdunsten erhaltene Guttapercha ist wie gewöhnliche Guttapercha zur Herstellung galvanoplastischer Formen, zu Isolirungen u. dgl. verwendbar. Das spec. Gew. ist 0,976. Nach Payen's Verfahren untersucht, wurden folgende Zahlen erhalten:

	Rohe Borneo-Guttapercha		Rohe Guttapercha	Durch CS ₂ gereinigte Guttapercha
	I	II	Bassia	Bassia
Guttapercha	92	91,5	91,5	91,5
Alban	6	6,5	5,5	6
Fluavil	2	3	3	2,5

Nach J. Collins könnten als Ersatz für Guttapercha folgende Pflanzensäfte verwendet werden: Das Balatagummi, der getrocknete Milchsaft von *Mimusops Balata* Gärt., welcher die Eigenschaften des Kautschuks und der Guttapercha vereinigt und namentlich der Einwirkung von Luft und Licht widersteht. Dasselbe ist namentlich zu Treibriemen für Maschinen verwendbar. — Pauchontes oder indisches Gummi von *Dichopsis elliptica*, ist weniger als Isolierungsmittel als für Kitte verwendbar. — Cattimandoo von *Euphorbia Cattimandoo* und Tirucalli von *Euphorbia tirucalli* in Indien. — *Alstonia* von *Alstonia scholaris* — und Mudargummi von *Calotropis gigantea*.

Gewöhnlicher reiner Kautschuk büsst bekanntlich bei hoher, wie auch bei niedriger Temperatur bedeutend an Elasticität ein. Um diese Unannehmlichkeit zu vermindern, verwendet man denselben gewöhnlich im vulkanisirten Zustande. Beim Eintauchen von Kautschuk in geschmolzenen Schwefel saugt derselbe bis 50 Proc. seines Gewichtes an Schwefel auf; er erhält aber erst dann die Eigenschaften von vulkanisirtem Kautschuk, wenn man Kautschuk mit Schwefel unter Walzen längere Zeit durchknetet und auf etwa 121° erhitzt, wobei sich etwa 2 bis 3 Proc. Schwefel chemisch mit demselben verbinden. Wenn Kautschuk zu stark vulkanisirt wird, so kommt Schwefel nach einiger Zeit als weisse Decke auf die Oberfläche. Solcher Kautschuk ist nicht sehr elastisch und hat Neigung, bald brüchig zu werden. Vulkanisirter Kautschuk hat überhaupt mehr Neigung zu verderben als reiner, keinen Schwefel enthaltender Kautschuk und es ist insbesondere Licht und Luft, welche zerstörend auf denselben einwirken. — Nach W. Thomson²⁾ hat besonders Luft bei höherer Temperatur einen sehr zerstörenden Einfluss. Die oxydirten Kautschuktheile werden durch Anilinfarbstoffe gefärbt. Der Kautschuk enthält im Inneren zahlreiche Luftzellen und sehr wahrscheinlich ver-

1) Compt. rend. 100 S. 1238; 101 S. 1069.

2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 710.

bindet sich der in demselben enthaltene Sauerstoff mit dem Kautschuk und befördert so die Zerstörung. Thomson glaubt, dass, wenn das Vulkanisiren bei Luftverdünnung vorgenommen würde, die Luftblasenbildung im Inneren und daher auch die schnelle Zerstörung des vulkanisirten Kautschuks theilweise vermieden werden könnte. — Durch Schwefelaufnahme nimmt der Kautschuk bedeutend an Volumen zu. Es zeigt sich dies daraus, dass beim Entfernen alles nicht gebundenen Schwefels durch Kochen mit kaustischer Soda eine Volumenabnahme von etwa 2,5 Proc. stattfindet. So behandelter vulkanisirter Kautschuk verdirbt sehr schnell, was sich Thomson daraus erklärt, dass die vorher mit Schwefel gefüllten Poren nach Kochen mit Natron Luft enthalten. Wenn Kautschuk in schneller Oxydation begriffen ist, entwickelt er einen stechenden Geruch. Dabei entstehen harte brüchige Harze und eine weiche fettig aussehende Substanz, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist. — Thomson hat viele Versuche über die Einwirkung von verschiedenen Gasen auf Kautschuk angestellt, indem er ausgespannte Kautschukfäden in mit verschiedenen Gasen gefüllten Gefässen dem Sonnenlichte aussetzte. In trockenem und feuchtem Sauerstoff rissen die Fäden bald und wurden hart. Dabei zeigte sich eine bedeutende Aufnahme von Gas. In Kohlensäure, wie auch in Wasserstoff und im Vacuum blieben die Fäden, obschon dem Sonnenlichte ausgesetzt, unverändert. — Ferner wurden Kautschukfäden mit 1 bis 100 Proc. Oel behandelt und 6 bis 7 Jahre lang sich selbst überlassen. Die mit wenig Oel behandelten Fäden blieben während dieser Zeit völlig unverändert und elastisch. Wenn viel Oel aufgetragen wurde, zeigte sich eine Beförderung der Oxydation. Kautschuk bildet zuerst mit Oelen eine weiche Masse, welche die Elasticität behält, sich aber an der Luft sehr schnell oxydirt. Thomson fand, dass Palmöl die Elasticität von Kautschuk am schnellsten zerstört, am geringsten Castoröl. In einem besonderen Falle wies er nach, dass das schnelle Verderben von mit Kautschuk wasserdicht gemachtem Tuch wesentlich von einem zu hohen Oelgehalte des verwendeten Tuches herrührte. Er hält es daher für rathsam, mit den verschiedenen Tüchern vor dem Behandeln mit Kautschuk im Kleinen Versuche anzustellen und die Proben 1 bis 2 Tage auf einer Temperatur von 100° zu halten. Wenn ein Tuch mehr als 1 Proc. Oel enthält, so übt es wahrscheinlich auf den Kautschuk nachher schlechte Einwirkung aus.

T. F. H a n a u s e k¹⁾ fand folgende Löslichkeitsverhältnisse des Kautschuks:

		Ceara	Negrohead	Sierra Leone
100 Th.	Aethyläther	lösen 2,6	3,6	4,5
	Terpentinöl	„ 4,5	5	4,6
	Chloroform	„ 3	3,7	3
	Petroleumbenzin	„ 1,5	4,5	4
	Steinkohlenbenzin	„ 4,4	5	4,7
	Schwefelkohlenstoff	„ 0,4		

1) Zeitschrift d. österr. Apothekerver. 1885 S. 486.

B. Schilling in Gera (D. R. P. Nr. 32 666) macht den Vorschlag Kautschukdruckplatten zwischen Metallplatten eingeklemmt zu vulkanisiren.

Nach M. R. Hutchinson in Mannheim (*D. R. P. Nr. 32 983) wird ein nahtloses Gummrohr mit in seiner Längenrichtung laufenden Fäden, Drähten oder Stäben versehen, um dasselbe bei der Vulkanisirung ohne Längenausdehnung desselben aufhängen und in dieser Stellung firnissen zu können.

F. Mayerhoff in Berlin (*D. R. P. Nr. 33 858) beschreibt eine Maschine zum Schneiden von Ringen u. dgl. aus Gummi.

Zur Bestimmung des Aschengehaltes von vulkanisirtem Kautschuk werden nach C. Reinhardt¹⁾ 0,5 bis 1 Grm. der Probe in einem bedeckten Tiegel allmählich erhitzt, bis die Gasentwicklung nachgelassen hat, dann im offenen Tiegel stark oder schwach erhitzt, bis die organischen Stoffe verschwunden sind. Je stärker erhitzt wird, um so ungenauer ist der Erfolg, da Calciumcarbonat Kohlensäure verliert, Gyps in Schwefelcalcium, Zinkoxyd in Schwefelzink übergeführt oder als Metall verflüchtigt werden kann. — Zur genaueren Bestimmung der Mineralbestandtheile, mit Ausnahme des Schwefels, übergiesst man 0,5 bis 1 Grm. Gummischnitzel mit 20 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und erwärmt in einem Becherglase auf dem Wasserbade etwa 5 bis 7 Minuten, bis Lösung erfolgt. Man lässt etwas erkalten, verdampft die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne, befeuchtet mit Salzsäure und löst in Wasser. Kieselsäure und Schwerspath bleiben im Rückstande, in der Lösung werden Zinkoxyd, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und Thonerde in bekannter Weise bestimmt. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels wird etwa 1 Grm. der Probe mit 20 Kubikcentim. Salpetersäure erwärmt, unter allmählichem Zusatze von chlorsaurem Kalium, bis die Oxydation erfolgt ist. Nun wird in einer Schale verdunstet, mit Salzsäure und Wasser gelöst, im Filtrate die Schwefelsäure mit Chlorbaryum bestimmt und im unlöslichen Rückstande die Schwefelsäure des vorhandenen Schwerspathes. Der bei der Vulkanisirung zugesetzte Schwefel wird dadurch bestimmt, dass man eine Probe im Sauerstoffstrome bei niedriger Temperatur verbrennt, die Dämpfe in Brom haltige Salzsäure leitet und die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat fällt, oder durch Destillation des Gummis im zugeschmolzenen Glasrohre und Bestimmung des Schwefels im Destillate. Dichtungsringe enthielten bis 67 Proc. Asche, welche wesentlich aus Kreide, Gyps, Schwerspath und Zinkweiss bestand.

B. Unger²⁾ will zur Untersuchung von Kautschuk den Schwefel durch Erhitzen von etwa 0,5 Grm. der Probe, in 100 Stückchen zerschnitten, mit einem Gemenge von 12 Grm. Kupferoxyd und 2 Grm. Soda bestimmen. Auf den Boden eines Porzellantiegels schüttet man

1) Stahl und Eisen 1884 S. 649.

2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 167.

etwas reines Kupferoxyd, darauf eine Schicht der Mischung und drückt etwa 8 Stückchen vom Kautschuk mit der Vorsicht hinein, dass sie getrennt liegen und namentlich weit genug (etwa 3 bis 4 Millim.) von der Tiegelwand entfernt sind. Man schüttet eine Schicht der Mischung darüber, drückt vorsichtig fest und belegt die Schicht wie vorhin mit etwa 10 Stückchen Kautschuk. So fährt man fort, abwechselnd die Mischung und die Stückchen einzutragen, bis die letzteren sich sämmtlich im Tiegel befinden und von der Mischung nur noch wenig übrig ist. Dieser Rest wird nebst etwas reinem Kupferoxyd darüber geschüttet und platt gedrückt. Man achte darauf, dass der Tiegel nicht unnöthig gross gewählt sei und dass die Stückchen ziemlich gleichmässig in der Masse vertheilt liegen. Den Tiegel stellt man, am besten mit einem Platindeckel bedeckt, der gleichmässigeren Erhitzung der gesamten Beschickung wegen in einen mit Deckel versehenen Platintiegel und beginnt, sehr langsam über der Lampe zu erhitzen. Dabei schmilzt der Kautschuk und zieht sich in die umgebende Masse. Man regelt die Flamme so, dass allmählich — und zwar früher als der Tiegel unten roth zu werden beginnt — ein angenehmer aromatischer Kümmel ähnlicher Geruch auftritt und fährt unter schwacher Erhitzung damit so lange fort, als sich der Geruch zeigt. Dann verstärkt man allmählich die Hitze, aber nicht so sehr, dass man das Entweichen eines grauen Rauches deutlich bemerkte. Etwa $\frac{1}{2}$ Stunde nach Beginn erhitzt man noch 10 Minuten zum vollen Glühen und lässt dann erkalten. — Hatte der Kautschuk nicht zu nahe am Tiegel gelegen, so lässt sich der Inhalt bequem herausnehmen. Man löst denselben in geräumiger Schale in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, nachdem man das Wenige, was etwa im Tiegel hängen geblieben, in Salz-Salpetersäure gelöst und hinzugefügt hat. Das Abdampfen zur Trockne, wodurch Antimonsäure unlöslich gemacht wird, ist nöthig, um eine gut filtrirbare Lösung zu erhalten. Man übergiesst den Abdampfrückstand reichlich mit Wasser, rührt öfter um und lässt absitzen. Man filtrirt, wäscht aus und bringt das Filtrat auf etwa 600 Kubikcentim. Häufig ist das Filtrat in Folge des Auswaschens leicht durch Antimonsäure getrübt; dann nutzt es nichts, ihre Auflösung durch Weinsäure und Salzsäure zu versuchen, da diese bei dieser Verdünnung nicht wirken. Die Flüssigkeit wird heiss mit Chlorbaryum gefällt und über Nacht stehen gelassen. Die Fällung von Baryumsulfat wäscht man, glüht gelinde und wägt. — Zur Bestimmung des Antimons werden 1,5 Grm. der Probe mit 10 Grm. krystallisirtem Schwefelnatrium allmählich bis zum schwachen Glühen erhitzt. Wenn ein phosphorescirendes Leuchten auftritt, lässt man erkalten, löst in Wasser, filtrirt, übersättigt mit Salzsäure, sammelt den Niederschlag von Antimonpentasulfid und Schwefel, erhitzt in einem doppelten, etwas Schwefel enthaltenden Tiegel und wägt als Sb_2S_3 . Kalk bezieh. Gyps werden in der Asche einer neuen Probe bestimmt.

Die Zusammenziehung des gedehnten Kautschuks bei der Erwärmung erklärte G o v i dadurch, dass die Kautschukmasse voller runder Poren ist,

welche mit Gas angefüllt sind. Wenn nun der Kautschuk gedehnt wird, verlängern sich auch die runden Poren, und wenn nun die Masse erhitzt wird, so dehnt sich das in den Poren enthaltene Gas aus und sucht dieselben aus der elliptischen in die kreisförmige Gestalt zurückzuführen. Nach Govi's Theorie verändert also das Gas in den Poren die Spannung durch den Druck der molekularen Kräfte und die umgebende Atmosphäre. Wenn man nun aber nach N. Hesehus¹⁾ den durch ein Gewicht gedehnten Kautschuk unter die Glocke einer Luftpumpe bringt und diese auspumpt, so müsste eine Verringerung der Länge des Kautschuks eintreten. Der Versuch beweist aber das Gegentheil, der Kautschuk verändert seine Länge nicht, ebenso wenig wie nach dem Zulassen von Luft.

Zur Herstellung einer Masse, welche an Stelle von Kautschuk und Guttapercha verwendet werden kann, werden nach J. Haug und C. Hoffmann in St. Petersburg (Oesterr. P. Kl. 39 v. 3. Oktober 1884) Häute von Hasen, Kaninchen und anderen kleinen Thieren oder Abfälle dieser Häute in Wasser gereinigt, in Kalkwasser enthaart und mit 5 Proc. Rohglycerin nebst möglich wenig Wasser in einem Papin'schen Topfe bis zur vollständigen Auflösung gekocht. Es entsteht eine dickflüssige zähe Masse, welche entweder auf Netzen in einem luftigen Raume getrocknet oder sofort weiter verarbeitet wird. 12 Th. dieser Masse werden mit 12 Th. Rohglycerin in einem Dampfbade geschmolzen und nach dem Schmelzen 1 Th. einer concentrirten Lösung von doppeltchromsaurem Kalium zugesetzt. Die flüssige Masse wird in Formen gegossen und unter Druck erstarren gelassen. Nach dem Erstarren nimmt man die Gegenstände aus den Formen und trocknet dieselben in einem dunkeln, luftigen Raum. Diese Masse ähnelt dem vulkanisirten Kautschuk, nur dass sie den Vortheil voraus haben soll, die Hitze besser zu vertragen als dieser.

Nach W. H. Harrison in London (Engl. P. 1883 Nr. 551) wird zur Herstellung von künstlichem Kautschuk eine Lösung von Agar-Agar in Essigsäure von 10° B. Stärke hergestellt. In dieser Lösung wird unter Anwendung von Wärme Harz gelöst und dann wird eingedampft. Für weiche Stoffe wird noch Oeltheer und Ozokerit zugesetzt.

Die Herstellung und Bearbeitung des Celluloides ist durch die sich dabei entwickelnden Salpetersäuredämpfe und die leichte Entzündlichkeit und Explosionsfähigkeit eine der gefährlichsten Industrien und z. B. in Frankreich Kindern die Beschäftigung in derselben untersagt. Die Eigenschaft des Celluloides, bei einer Temperatur von 80 bis 90° einen Zustand anzunehmen, welcher ein leichtes Formen gestattet, bedingt die Vielseitigkeit in den hergestellten Gegenständen, wie Knöpfe, Schmucksachen, Kämmen, Brillen- und Geldtäschchenfassungen. Zähne, Billardbälle, typographische Bildstöcke und den „Linge americain“ genannten Stoff; doch fordert andererseits der Umstand, dass sich das Celluloid bei 130° freiwillig zersetzt und bei 180° explodirt und verpufft

1) Journ. der russ.-physikal. Gesellschaft 1884 S. 103.

und bei Berührung mit einem brennenden Körper schnell verbrennt, zu grösster Vorsicht bei der Erzeugung der Gegenstände, wie wohl auch beim Gebrauche derselben auf. Die Fabriken der Compagnie française du Celluloid zu Stains verwenden folgende Vorsichtsmaassregeln¹⁾. Die zur Umwandlung der Cellulose oder Baumwolle in Schiessbaumwolle verwendete Säure ist ein Gemisch aus 5 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Salpetersäure und wird in dem zur Säuerung benutzten Raume in einer besonderen durch einen 2 Meter breiten und 1 Meter tiefen, mit Wasser gefüllten Kanal getrennten Abtheilung aufbewahrt, zu welcher die Arbeiter keinen Zutritt haben. Nur eine bestimmte Person und deren Gehilfe, welche beide durch eine von der Brust bis zu den Knöcheln reichende Kautschukhülle geschützt sind, können zu den Säureflaschen gelangen, stellen dieselben auf das Ausgiessen erleichternde Schaukeln und bedecken die Mündung durch eine mit Röhrchen versehene Kappe. Der Fussboden des Säuerungsraumes ist cementirt und mit Abлаufrinnen versehen, welche beständig durch Wasser gespült werden, so dass, wenn eine Säureflasche zum Brechen kommt, die ausströmende Säure schnell verdünnt und abgeleitet wird. — Bei dem auf Rollen gewickelten Cellulosepapiere wird die Säuerung in einem steinernen Behälter, durch welchen dasselbe geleitet wird, vorgenommen; die Arbeiter sind dabei durch Ueberwürfe und Handschuhe aus Kautschuk geschützt. Ueber dem steinernen Behälter befindet sich eine Haube aus Bleiblech zum Auffangen und zur Ableitung der frei aufsteigenden Säuredämpfe. Die Säuerung der Baumwolle wird in Sandsteingefässen vorgenommen, welche ebenfalls unter einer bleiernen Abzugshaube zu stehen kommen. Zur Vervollkommnung dieser Maassregeln könnte man noch in dem Säuerungsraume über den Köpfen der Arbeiter eine fortwährend durch Kalkwasser oder eine andere alkalische Lösung getränkte Leinwand ausspannen, welche die nicht in die Abzugshauben eintretenden Säuredämpfe zu neutralisiren hätte. Dieses Mittel würde ebenso gut auch bei dem darauf erfolgenden Auspressen und Bleichen der Schiessbaumwolle, welche Arbeit in Stains durch 2 Personen mit durch Kautschukhandschuhe geschützten Händen in einem gut gelüfteten Raume vorgenommen wird, anzuwenden sein. — Das Zerreiben der Schiessbaumwolle erfolgt in einer metallenen Mühle und wird in derselben auch die Mischung der Schiessbaumwolle mit Kampher und den Farbezusätzen vorgenommen. Die Mischung wird dann auf einer hydraulischen Presse in etwa 1 Kilogramm. schwere Kuchen geformt. Die etwas getrockneten Kuchen werden zerbrochen, mit Alkohol befeuchtet und zwischen zwei bis zu 60° erwärmten Cylindern zu etwa 1 Centim. dicken Platten ausgewalzt. Die Gefahr dabei ist die leichte Entzündlichkeit und die Einathmung der Kampher- und Alkoholdämpfe; das Zerreiben wird aus diesem Grunde vorgenommen, wenn der Wassergehalt der Schiessbaumwolle noch 40 Proc. beträgt und das Zerbrechen von einem Untermeister in einem aus zwei gezahnten Bronzecylindern

1) Bullet. de Rouen 1884 S. 525; Dingl. polyt. Journ. 256 S. 282.

bestehenden Apparate ausgeführt. Nach der Anfeuchtung mit Alkohol werden die Stücke in einem luftdicht verschlossenen Zinkkasten bis zum Walzen aufbewahrt. Der Raum, in welchem diese Arbeiten vorgenommen werden, ist 30 Meter lang, 20 Meter breit, 8 Meter hoch und wird durch ein Gebläse von einer Leistungsfähigkeit von 20 Kubikm. für jeden Arbeiter in der Stunde stark gelüftet. — Die erlangten Celluloidplatten sind noch mit kleinen Gasbläschen versetzt, werden daher in einem mit Dampf bis zu 50° erwärmten Kasten unter eine hydraulische Presse gebracht und während 6 bis 8 Stunden unter einem Drucke von 150 Atmosphären gelassen. Man leitet nun statt Dampf kaltes Wasser um die Kastenwände und erhält nach Verlauf von 15 bis 18 Stunden das Celluloid in Blöcken. Hier liegt die Gefährlichkeit in dem Brechen der Maschinen und der Entzündlichkeit des Celluloides; gegen letztere werden bei dem Trocknen zu erwähnende Vorsichtsmaassregeln angewendet, ebenso auch beim Zerschneiden der Blöcke in Platten mit der Säge. — Die abgewischten Platten werden in den Trockenkasten an einander gelegt und während 3 Tagen 3mal mit einem unter leichter Pressung stehenden Luftstrom auf eine Temperatur bis höchstens 50° gebracht. Dieser Arbeitsvorgang ist der gefährlichste, da das Celluloid sich bei erhöhter Temperatur leicht zersetzen und explodiren kann. Der Trockenapparat besteht zur Sicherheit aus kleinen getrennten Kammern ohne andere Oeffnung als eine eiserne Thür. Jede Kammer wird durch ein besonderes unter einem Roste liegendes schlangenförmiges, mit Dampf gespeistes Rohr erwärmt und wird die erzeugte Temperatur im Inneren der Kammern durch vier gewöhnliche und ein fünftes mit elektrischem Meldewerk versehenes Thermometer angezeigt. Das elektrische Thermometer hat eine Leitung nach dem Zimmer des Fabriktechnikers und eine nach dem Standorte des Wärters für die Trocknerei. Um unabhängig davon noch selbstthätig den Dampfzuleitungshahn für die Rohrschlange absperren zu können, hat jede Kammer noch eine selbstschliessende Vorrichtung. Der Hahn wird durch ein Gewicht geschlossen, welches von einem leicht verbrennlichen Bande gehalten wird. Für den Fall einer Entzündung sind 3 gewöhnliche Hebelpumpen, 3 Dampfpumpen und entsprechende Schlauchansätze vorhanden. In besonderen Gebäuden abseits der Fabrik wohnen 18 Arbeiterfamilien ohne andere Bestimmung, als bei entstehendem Brande sofort zur Hand zu sein. — Bei der Bearbeitung des getrockneten Celluloides ist es hauptsächlich die leichte Entzündung desselben, welche auf den Drehbänken, Sägen u. s. f. durch die Erwärmung vorkommen kann. Zur Sicherung werden diese Arbeiten alle unter einem Wasserstrahle vorgenommen und der die Späne sammelnde Kasten ebenso fortwährend genässt. Leider muss das Celluloid, um einen hohen Glanz zu erhalten, trocken gedreht und polirt werden und werden deshalb die Arbeiten zur Herstellung polirter Gegenstände in einem besonderen Gebäude vorgenommen. — Die Erleuchtung der Fabriken zu Stains erfolgt durch elektrische Glühlampen, welche in allen Gebäuden vorhanden sind. Alle Gebäude sind auch gut gelüftet, der

Fussboden derselben wird jeden Tag abgekehrt und gewaschen, die Mauern und Decken werden wenigstens einmal jede Woche abgewischt. Die Eingriffe der Räder der Maschinen sind vollkommen abgedeckt und auch die Transmissionsriemen umhüllt. In den Fabriken ist fortwährend, Tag und Nacht, eine Wache in Thätigkeit und kann die Thätigkeit der Wächter durch besondere Controlapparate jederzeit nachgeprüft werden. Es ist wohl diesen eingehenden Vorsichtsmaassregeln zuzuschreiben, dass die Fabrik zu Stains innerhalb zweier Jahre keinen grösseren Brand aufzuweisen hatte.

T. F. Best The Lawn (Engl. P. 1884 Nr. 15 121) will Celluloid durch Zusatz von 12,5 bis 25 Proc. Magnesiumborat weniger leicht entzündlich machen.

Die Rheinische Hartgummiwaarenfabrik in Mannheim (D. R. P. Nr. 32 874) mischt zur Herstellung eines Ersatzes für Perlmutter der Nitrocellulose vor oder nach Lösung derselben Perlmuttersplitter zu, oder sie streut die Perlmuttersplitter auf die fertigen Celluloidplatten.

Nach W. Grüne in Berlin (D. R. P. Nr. 33 444) werden thierische, Leim gebende Gewebe, Leder und rohe Häute behufs Erzielung elastischer, formbarer Massen und Leder derart behandelt, dass die Gewebe u. dgl. mit einer Lösung von Glycerin oder Zucker in Wasser getränkt, darauf mehr oder weniger getrocknet und zum Schlusse der Einwirkung trockenen, heissen Wasserdampfes ausgesetzt werden.

Nach E. Childs in Brooklyn (D. R. P. Nr. 32 293) wird geronnene Milch von ihren Molken durch Pressen vollständig befreit, die Caseinmasse in Stücke geschnitten, in heissem Wasser bis zur Entfernung der Fett- und sonstigen verunreinigenden Bestandtheile und bis dieselbe zäh und klebrig ist, geknetet, schliesslich mit oder ohne Zusatz von Farben oder von Füllstoffen, wie von gemahlenem Elfenbein, gemahlenen Knochen, Porzellanpulver oder ähnlichen Stoffen, in Formen gepresst.

Zur Herstellung einer Ersatzmasse für Horn werden nach J. Püschner in Tyssa (D. R. P. Nr. 29 805) die Abfälle von Hörnern u. dgl. zerkleinert, durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, gekocht und von allen Unreinigkeiten befreit. Darauf setzt man ein Bindemittel, z. B. Tragant, zu und kocht so lange, bis die Masse dickflüssig ist. In diesem Zustande giesst man die Masse in vorgewärmte Formen und lässt sie etwa 14 Tage trocknen, worauf die erhaltenen Kuchen zwischen glatten und erhitzten Stahlplatten einem starken Druck ausgesetzt werden.

Das Bleichen von Bein geschieht nach R. Kayser¹⁾ am besten mit Wasserstoffsuperoxyd. Die durch Behandeln mit Aether oder Benzin entfetteten Gegenstände lässt man zunächst an einem warmen Orte liegen, wobei die geringen Mengen in dieselben eingedrungenen Aethers oder Benzins verdunsten. Das Wasserstoffsuperoxyd,

1) Mittheil. des bayer. Gewerbemus. 1885 S. 108.

wie es als technisches Präparat in den Handel kommt, wird mit etwa dem gleichen Volumen weichen Wassers verdünnt, in welche Verdünnung alsdann die Gegenstände gebracht werden. Man lässt das Wasserstoffsuperoxyd so lange einwirken, bis die Entfärbung den gewünschten Grad erreicht hat. Eine bestimmte Zeitdauer lässt sich hierfür nicht angeben, da die zum Bleichen erforderliche Zeit von dem Grade der Färbung der Gegenstände abhängt. Nach vollendeter Bleichung nimmt man die Gegenstände aus der Wasserstoffsuperoxydlösung, spült sie mit Wasser ab und lässt trocknen. Die zu färbenden Gegenstände bringt man nach dem Entfetten zunächst in eine Lösung von 10 Grm. Salzsäure in 1 Liter Wasser, hebt sie nach etwa 2 Minuten heraus und spült ab. Für Roth löst man 10 Grm. Fuchsin, Rubin oder Cerise in 3 Liter Wasser und fügt zu der Lösung 100 Grm. Essig. Die erhaltene Farbstofflösung wird auf etwa 50° erwärmt, alsdann werden die Gegenstände in dieselbe gebracht, in welcher sie unter Umrühren $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde verbleiben. Hierauf wird die überschüssige Farblösung abgegossen und zu einer weiteren Färbung bei Seite gestellt. Man spült schliesslich reichlich mit warmem Wasser ab und trocknet bei mässiger Temperatur. In gleicher Weise werden folgende Lösungen verwendet: für Roth 5 Grm. Eosin, Erythrosin, Eosinscharlach, Phloxin, „Rose Bengale“ oder Erythrin in 1 Liter Wasser und 2 Grm. Weinsäure; für Violett: 5 Grm. Methylviolett oder Dahlia in 1 Liter Wasser und 3 Grm. Weinsäure; für Blau: 2 Grm. Methylenblau oder Marineblau; für Grün: 3 Grm. Neuvictoriagrün oder Brillantgrün in 2 Liter Wasser und 100 Grm. Essig; für Gelb: 8 Grm. Naphtolgelb S, Echtgelb oder Metanilgelb in 2 Liter Wasser und 300 Grm. Essig; für Schwarz löst man 30 Grm. wasserlösliches Nigrosin in 2 Liter Wasser, welchem man 300 Grm. Essig zugefügt hat. Man erhitzt die Lösung, in welche man die zu färbenden Gegenstände gebracht hat, bis zum Sieden und nimmt die Gegenstände erst nach dem Erkalten der Lösung heraus.

Eine Schwefelasphaltlegirung wird nach E. Dörr in Glauchau (D. R. P. Nr. 33 101) dadurch hergestellt, dass zu einem Schwefeleisen, welches aus 100 Th. Eisen und 80 Th. Schwefel besteht, 7 Th. Asphalt und 180 Th. Schwefel hinzugefügt werden und dann die Masse durch wiederholtes Schmelzen homogen gemacht wird.

Gerberei und Leim.

Nach C. Hartwich¹⁾ werden die japanesischen Gallen von demselben Insect: *Schlechtendalia chinensis* (J. Bell) erzeugt. Da die Pflanze, auf der sie wachsen, ebenfalls *Rhus semialata* M. ist, so würden die japanesischen Gallen als besondere Art zu streichen sein, trotzdem aber als Handelssorte noch immer aufrecht erhalten werden

1) Archiv der Pharm. 222 S. *904.

müssen, denn die, wenn auch geringen Unterschiede lassen sich nicht wegleugnen. — Derselbe ¹⁾ bespricht das Vorkommen runder Kugeln von lebhaft braunrother Farbe in der Nahrungsschicht der Infectoria-Gallen. Diese Kugeln bestehen zum grössten Theile aus Gerbsäure. Mit denselben zusammen kommen in der Nahrungsschicht einiger Eichen-gallen farblose oder gelbliche Massen vor, welche aus einer grösseren Anzahl eiförmiger, mit dem spitzen Ende aneinanderstossender Körper zusammengesetzt sind und Lignin enthalten.

Die Tanekaharinde von Neuseeland stammt von einer Conifere *Phyllocladus tricomanoide*s; sie wird namentlich in Greenoble zum Färben von Glacéhandschuhen verwendet. Der Gehalt an Tannin in den hauptsächlichsten Rinden ist:

Tanekaha	28,66 Proc.
Schierlingstanne (<i>Abies Canadensis</i>)	9,50
Weisse Eiche (<i>Quercus alba</i>)	8,85
Quercitron (<i>Quercus nigra</i>)	6,48
Rothe Eiche (<i>Quercus rubra</i>)	5,55

Tanekaha übertrifft nicht nur die Rinden an Tanningehalt, sondern auch die Blätter von Sumach (*Rhus glabra*), die 24 bis 26 Proc. geben ²⁾.

Nach F. v. Thümen ³⁾ ist einer der schönsten Nadelholzbäume des östlichen Theiles der Vereinigten Staaten von Nordamerika ohne Zweifel die Hemlockstanne. Wegen ihres düsteren Aussehens und der merkwürdigen Aehnlichkeit ihrer Zweiggruppierung mit der einer bekannten Giftpflanze führt sie auch häufig, namentlich bei den Deutschen der Union, den Namen „Schierlingstanne“, während die Franzosen in Canada sie „Peruche“, die Anglo-Amerikaner aber häufig auch „Spruce-pine“, „Sprossentanne“, nennen. Botanisch-wissenschaftlich gehört diese herrliche Conifere in die Gattung *Tsuga*, welche sich vornehmlich dadurch von *Abies* unterscheidet, dass die stets sehr kleinen Fruchtteller bleibend sind, sich also nicht von der Achse ablösen, und dass die immer nur kleinen Zapfen, mit Ausnahme von zwei Species, an der Spitze der benadelten Zweige hängen und so den Bäumen ein besonders charakteristisches Ansehen verleihen. In Nordamerika ist diese Gattung, welche übrigens trotz ihrer, eine Trennung vollauf berechtigenden Merkmale, von manchen Schriftstellern noch immer mit dem Genus *Abies*, Tanne, vereinigt wird, durch fünf Arten vertreten, nämlich unsere durch die Hemlockstanne, *Tsuga canadensis* Carr., die Carolinastanne, *Tsuga caroliniana* Carr., die Pattonstanne, *Tsuga Pattoniana* Carr., die Williamstanne, *Tsuga Williamsoniana* Torr. und endlich die Oregon-Hemlockstanne, *Tsuga Mertensiana* Carr. Das Hauptgebiet der heutigen Hemlocksrindenproduktion sind die Staaten Wiskonsin

1) Berichte der botan. Gesellschaft 1885 S. 146.

2) Drugg. Circ.; Zeitschrift des österr. Apothekerver. 22 S. 542.

3) Oesterr. Forstzeit. 1885; Der Gerber 1885 S. 234.

und Michigan und die canadischen Provinzen Ontario und Quebec; in geringerem Maasse nehmen daran aber auch New-Brunswik, die Staaten Maine, New-York, Pennsylvanien, und andere theil (vgl. J. 1884. 460).

Nach Counciler¹⁾ gehört die Fichtenrinde von *Picia vulgaris* zu den wichtigsten Gerbmitteln. In Oesterreich wurde noch im Anfange dieses Jahrhunderts neben Knoppem fast nur Fichtenrinde zum Gerben angewendet; dort und in Deutschland, den Ostseeprovinzen, Polen u. s. w. werden noch jetzt gewaltige Mengen derselben zu Lohe gemahlen, gestampft oder gedroschen und alsdann verbraucht. In Bezug auf die verbrauchte Gewichtsmenge ist die Fichtenrinde das erste Gerbmateriale Deutschlands und Oesterreichs. — Der Fichtenrindengerbstoff gibt mit Eisenchloridlösung eine dunkelgrüne Färbung; von Haut wird er schwieriger aufgenommen als der Eichenrindengerbstoff, gerbt auch nicht so dauerhaft und vollständig wie der letztere. Nach Eitner u. A. ist das mit Fichtenlohe allein erzeugte Leder schwammig und wenig dicht. Demgemäss ist es natürlich, dass die Fichtenrinde bei Weitem nicht die Preise erzielt, wie die Eichenrinde. — Die Rinde der *Roskastanie*. *Aesculus hippocastanum*, enthielt 1,27 Proc. leicht löslichen, 0,32 Proc. schwer löslichen Gerbstoff und 15 Proc. Wasser. — Die Rinde der *Eberesche*, *Sorbus aucuparia*, ebenfalls lufttrocken 6,13 Proc. leicht löslichen, 0,54 Proc. schwer löslichen Gerbstoff bei 8 Proc. Wasser. — Die Untersuchung der Rinde einer 40jährigen Fichtenrinde ergab:

Erschält in einer Höhe über dem Boden von Meter	100 Theile Lufttrockensubstanz ergaben			
	Trocken- substanz bei 100° getrocknet	Leicht- löslichen	Schwer- löslichen	Gesamt-
		G e r b s t o f f		
0 bis 1	85,8	6,45	1,19	7,64
1 " 2	91,5	7,20	0,43	7,63
2 " 3	92,0	6,77	0,86	7,63
3 " 4	92,75	7,74	0,86	8,60
4 " 5	90,1	5,75	0,32	6,07
5 " 6	88,85	6,13	1,08	7,21
6 " 7	89,25	6,56	0,86	7,42
7 " 8	91,45	6,56	1,51	8,07

Der Gerbstoffgehalt der Rinde aus verschiedener Höhe ist also nicht erheblich verschieden. — Die Rinde einer 40jährigen *Edeltanne*, *Abies pectinata*, ergab lufttrocken:

1) Gerberzeit. 1885 S. 13, 20.

Erschält in einer Höhe über dem Boden von Meter	Trocken- substanz bei 100° getrocknet	Leicht- löslichen	Schwer- löslichen	Gesamt-
		G e r b s t o f f		
0 bis 1	92,25	4,66	0,74	5,40
1 " 2	91,25	5,83	0,95	6,78
2 " 3	91,75	—	—	6,47
3 " 4	94,00	5,72	0,64	6,36
4 " 5	90,75	5,78	0,32	6,10
5 " 6	89,00	5,82	0,43	6,25
6 " 7	86,2	6,54	0,52	7,06
7 " 8	87,0	8,60	0,65	9,25

Die aus Tannenrinde erhaltene Lohbrühe enthält sehr viel weniger „Nichtgerbstoff“ als die Fichtenlohbrühe. Der Gerbstoff der Tannenrinde wird leicht von Haut aufgenommen; Eisenoxydlösungen werden von ihm schwarzblau gefärbt, während die Gerbstoffe der Fichten- und Lärchenrinde eine dunkelgrüne bis rein schwarze Färbung mit demselben Reagens ergeben. Auch in den übrigen Reactionen zeigt sich der Gerbstoff der Tannenrinde demjenigen der Eichenrinde sehr ähnlich. Es ist nicht zu bezweifeln, dass mit Tannenrinde ein wirklich gutes Leder erzielt werden kann, doch ist der im Vergleich zu Fichten- und Eichenrinde etwas geringere Gerbstoffgehalt für die Anwendung ein merkliches Hinderniss.

Nach Schröder 1) haben folgende Gerbmittel:

	Im Mittel Proc. Gerbstoff	und kostet das Proc. Gerbstoff im Mittel Pfg.
Eiche	7,16	92
Fichte	6.45	52
Valonea	15—29	96
Knoppere	24	77
Myrabolanen	26	60
Dividivi	35	46
Algarobilla	27	98
Quebracho	18.3	45
Mimosa	21	80

Demnach wäre Quebracho als der billigste Gerbstoff zu bezeichnen, dasselbe soll nach den Angaben Schröder's auch bei den aus Quebrachoholz dargestellten Extracten der Fall sein; das Procent Gerbstoff würde sich hier auf 55 Pfg. stellen.

Die Société civile d'études sur les procédés nouveaux de fabrication perfectionné d'extraits tanniques in Paris (*D. R. P. Nr. 32 693) will das zur Gewinnung von Gerbstofflösungen bestimmte Holz gegen die Richtung seines Wachstums hobeln, die erhaltenen Späne in methodischer Weise auslaugen

1) Gerberzeit. 1885 S. 191.
Fischer, Jahresber. d. chem. Technologie. XXXI.

und die Lösung mit Hilfe einer Schleuder reinigen. — F. A. W. Bense in Einbeck (*D. R. P. Nr. 30 850) will Gerbmittel, Farbhölzer u. dgl. dadurch ununterbrochen ausziehen, dass er dieselben in einem Behälter von unten nach oben der Löseflüssigkeit entgegenführt ¹⁾.

Nach J. Dautreleau u. Comp. in Gravelle (D. R. P. Nr. 32 632) werden Gerbstoffhaltige Flüssigkeiten dadurch gereinigt, dass man sie mit Lösungen von Aluminiumthiosulfat oder von solchen Salzen, welche Aluminiumthiosulfat bilden (wie schwefelsaure Thonerde oder Alaun und Natrium- oder Baryumthiosulfat), versetzt und erwärmt.

Die Prüfung auf Gerbstoffe mit Brom (vgl. J. 1884. 460) ist nach B. Kohnstein ²⁾ unzuverlässig. Rindenextracte geben mit überschüssigem Brom selbst in sehr verdünnten Lösungen, rehbraune bis orangegelbe Niederschläge, welche sich beim Erwärmen leicht zusammenballen und rasch absetzen, in Alkalien leicht lösen und durch Essigsäure wieder ausfallen. Bei Zusatz von Alkalien nimmt die Flüssigkeit stets eine dunkelrothe Farbe an, welche durch Essigsäure nicht mehr ganz aufgehellt wird und wobei auch der ausfallende Niederschlag nicht mehr gelb, sondern braun bis grau gefärbt erscheint. Chestnut-oak- und Mimosarinde geben lichtgelbe, Hemlock-, Churko-, Mangle-, Edelkastanie-, Eichenrinde orangegelbe, Valdivia-, Fichte-, Quercitronrinde gelbbraune und schliesslich die Erlenrinde ockergelbe Bromniederschläge. Diese Farben werden aber durch die Art der Rindenbehandlung beeinflusst. Die heissen Auskochungen von Mimosa und Chestnut-oak gaben z. B. gegenüber den in der Kälte erhaltenen Brühen, durch Brom lichtgelb ausfallenden, jetzt dunkel-rehbraune Niederschläge, ebenso traten bei Fichte, Churko, Erle, Valdivia dunklere Nuancirungen auf, die von den früheren Niederschlägen abwichen. Die Farbe des Bromniederschlages kann daher nicht als charakteristisches Merkmal der Rindenextracte dienen, umsomehr, als eine Farbe, selbst bei ganz gleicher Behandlung des Rohmaterials, unter gleichen Umständen einer ganzen Gruppe von Rinden zukommt. — Während Quebrachholz einen röthlichen, Sumach einen lichtgelben, gaben Eichen- und Kastanienholz nach längerem Stehen einen braunen, Knopperrn und Rove einen geringen gelblichen Niederschlag, die anderen dagegen, also Algarobilla, Valonea und Myrobalanen, zeigten selbst nach längerem Stehen, und trotzdem dieselben auch heiss ausgezogen wurden, bloss Trübung. Die Menge der bromirten Niederschläge der angeführten Gerbstoffe, mit Ausnahme des Quebrachholzes, ist bei gleicher Extractstärke gegenüber den Fällungen der Rindengerbstoffe verhältnissmässig gering; man wird also aus der Menge des Niederschlages, welchen das Brom in den Gerbstofflösungen hervorruft, mit Bestimmtheit sagen können, ob ein Extract Rindengerbstoff in grösserer Menge enthält; das Quebrachholz lässt sich leicht von den Rindengerb-

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 256 S. *275; 258 S. *180.

2) Gerber 1885 S. 74.

stoffen unterscheiden, nachdem der Bromniederschlag eine stark röthliche Farbe besitzt. — Eichenholz- und Kastanienholzextract verhalten sich gegen Brom gleich.

Die Extracte von Kastanienholz und Eichenholz unterscheiden sich nach J. Meerkatz ¹⁾ dadurch, dass ersteres mit schwach gelbem Schwefelammonium einen Niederschlag und eine bläulich rothe Flüssigkeit gibt. — Zur Ausführung der Prüfung wird der zu prüfende käufliche Extract durch Verdünnen auf 2 Proc. Gehalt gebracht, dann für je 100 Kubikcentim. davon 20 Grm. Kochsalz gewogen. Da es für das Gelingen der Reaction von einigem Nutzen ist, die Extracte möglichst rein zu halten, was man erreicht, wenn man die verdünnten Extracte mit Schwefelsäure behandelt, so kocht man vor dem Aussalzen die Extracte einige Minuten mit dieser Säure und nimmt für 100 Kubikcentim. Extract 0,5 Grm. Schwefelsäure. Nach dem Kochen mit der Schwefelsäure lässt man abkühlen, setzt dann das Salz hinzu und filtrirt von dem entstandenen Niederschlag ab. Nun wird ein etwa 20 Kubikcentim. fassendes Probirglas mit 15 Kubikcentim. Wasser gefüllt, in welches man 0,5 Kubikcentim. = 10 Tropfen gelbes Schwefelammonium tröpfelt, durchschüttelt und dann 1,5 bis 2 Kubikcentim. des ausgesalzenen Extractes zusetzt, neuerdings einige Male durchschüttelt, dann ruhig stehen lässt, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat, wo nun auch schon die Farbenerscheinung aufgetreten ist. — Wendet man die obige Reaction auf Extracte von anderen Gerbemitteln an, so tritt bei jedem eine andere Farbenreaction ein, wobei häufig dieselben Farben, z. B. gelb und braun, auftreten, diese jedoch in ihren Farbtönen verschieden sind. Das charakteristische Blau-roth, welches Kastanienholzextract zeigt, ist diesem nur allein eigen und konnte bei keinem anderen bis jetzt bekannten und im Grossen verwendeten Extract wahrgenommen werden. Diese charakteristische Färbung, welche Kastanienholzextract mit Schwefelammonium zeigt, kann auch noch in Extractgemischen mit Sicherheit wahrgenommen werden, wenn der Gehalt an Kastanienholzextract nicht unter 50 Proc. beträgt. — Mit Schwefelammonium erhält man in angeführter Weise folgende weitere Reactionen:

Eichenrindeextract	Niederschlag	anfangs gelblich,	später rehbraun.
Valoneaextract	„	„ gelblichgrün,	„ chamois.
Knoppernextract	„	„ gelblich,	„ rothbraun.
Myrobalanenextract	„	„ grünlich,	bleibt unverändert.
Sumachextract	„	„ gelbgrün,	„
Diviextract	„	„ hellgrünlichgelb,	bleibt unverändert.
Roveextract	„	„ intensivgelb,	später gelbbraun.
Quebrachoextract	keinen Niederschlag.		
Hemlockextract	nach längerer Zeit gelbbrauner Niederschlag.		
Japonica- und Gambierextract	keinen Niederschlag.		

Obige Reactionen beziehen sich auf Extracte über 20° B. Dichte, wie solche im Handel vorkommen und nicht etwa auf blosse Auszüge

1) Der Gerber 1885 S. 193.

oder Abkochungen von Gerbemitteln, da diese bei der Eindickung zu Extract sich etwas verändern.

Nach W. Eitner¹⁾ wird in der Gerbholzextractfabrik in Zupanje, Slavonien, Eichenholz in der bei Farbhölzern gebräuchlichen Art zerkleinert, dann in 10 offenen Bottichen von je 4 Meter Durchmesser und 3 Meter Höhe, wovon je 5 zu einer Batterie vereinigt sind, heiss ausgelaugt. Das ausgelaugte Holz dient zum Heizen der Dampfkessel, die Lösung wird mit Ochsenblut geklärt und unter Luftverdünnung eingedampft.

Ueber die Bestimmung von Gerbstoff liegt eine beachtenswerthe Arbeit von C. Counciler und J. v. Schröder²⁾ vor. Letzterer empfiehlt darin folgende Verbesserungen des Löwenthal'schen Verfahrens³⁾. Die Chamäleonlösung enthält 10 Grm. übermangansaures Kalium in 6 Liter. Zur Indigolösung wird Indigotin (indigoschwefelsaures Natron) verwandt. Zu 30 Grm. im lufttrockenen Zustande abgewogenem Indigotin setzt man 3 Liter verdünnte Schwefelsäure (1 : 5 dem Volumen nach) und darauf 3 Liter destillirtes Wasser, so dass man 6 Liter erhält, schüttelt längere Zeit gut durcheinander und filtrirt durch ein trockenes Filter. Auf diesem bleibt, wenn die Auflösung beendet war und das Indigotin tadellos ist, nichts zurück. Schröder empfiehlt sowohl das Chamäleon als auch das Indigotin genau abzuwägen, da man dann schon von vornherein die zur Titrirung der Indigolösung erforderliche Menge von Chamäleonlösung bis auf wenige Zehntel Kubikcentimeter kennt. So verbrauchte derselbe bei sehr vielen derartigen Titrirungen mit verschiedenen Lösungen auf 20 Kubikcentim. Indigolösung immer 10,7 bis 10,8 Kubikcentim. Chamäleonlösung. — Zum Ausfällen des Gerbstoffs empfiehlt Schröder Hautblösse; er gibt zu, dass gegen die von Simand vorgeschlagenen Hornschläuche (vgl. J. 1883. 1182) ein wirklicher Einwand, der sich auf ungünstige Erfahrungen stützt, bis jetzt nicht gemacht werden kann. — Es ist am besten 3 Grm. Hautpulver zunächst mit Wasser zu übergiessen, etwa 20 Stunden weichen zu lassen und dann durch ein vorher ausgewaschenes Leinwandfilter zu filtriren. Hierauf muss die Blösse ausgewaschen und abgepresst werden, was durch Zusammenlegen des Filters und Ausdrücken mit den Fingern und dann, nach Umwickeln des Filters mit einem reinen Handtuch, mit den Händen geschieht. Legt man das ausgebreitete Filter auf Fliesspapier, so lässt sich die Blösse leicht zusammenballen und in das etwa 150 Kubikcentim. fassende Kölbchen bringen, in welchem man sie auf den Gerbstoffextract wirken lassen will. Von

1) Der Gerber 1885 S. 205.

2) Bericht über die Verhandlung der Commission zur Festsetzung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung, geführt am 10. Nov. 1883 zu Berlin. Cassel 1885. Th. Fischer. Preis 2 M. 40 Pf.

3) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 259 S. 272; Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 122.

diesem sind stets 50 Kubikcentim. anzuwenden ¹⁾. Nachdem das Kölbchen gut verkorkt ist, schüttelt man tüchtig um und lässt dann unter öfterem Umschütteln die Einwirkung 18 bis 20 Stunden dauern. Durch die Anwendung der feuchten Hautblösse wird eine gewisse Menge Wasser mit in die Gerbstofflösung gebracht, so dass man bei der nachherigen Titrirung des Nichtgerbstoffs in einem bestimmte Theile eigentlich einen kleinen Fehler begeht. Schröder hat aber nachgewiesen, dass bei der geringen Menge der für den Nichtgerbstoff verbrauchten Chamäleonlösung der Fehler höchstens 0,12 Kubikcentim. beträgt und schlägt vor, ihn ein für allemal zu vernachlässigen. — Zur Titerstellung der Chamäleonlösung empfiehlt Schröder Tannin zu benutzen, weil sich die Abhängigkeit des Chamäleonverbrauchs von der Art des Titirens bei diesem in gleicher Weise geltend macht wie bei den zu untersuchenden Gerbstofflösungen, während dies bei den sonst üblichen Stoffen, wie Oxalsäure, Eisenoxydullösungen u. dgl., welche die wirkliche Concentration der Chamäleonlösung erkennen lassen, nicht der Fall ist. Schröder schlägt vor, den Chamäleonverbrauch des durch Hautpulver fällbaren Antheiles als Maass zu benutzen. Um dies zu können, müsste man streng genommen von dem anzuwendenden Tannin eine Analyse nach dem Hammer'schen Verfahren ausführen. Für die Praxis ist dies jedoch viel zu umständlich, zumal die Hammer'sche Methode nur unter sehr genauer Einhaltung der Temperatur richtige Resultate liefert.

Schröder hat nun nachgewiesen, dass bei den reineren Tanninsorten des Handels ein nahezu ganz bestimmtes Verhältniss besteht zwischen der Menge durch Haut fällbaren Tannins und der Menge wasserfreien Gesamttannins, welche 1 Kubikcentim. Chamäleonlösung entspricht, so dass, wenn man den Gesamtchamäleonverbrauch einer Tanninsorte im trockenen Zustande kennt, man aus dem hiernach ausgerechneten Titer den auf durch Haut fällbares Tannin bezogenen Titer durch Multipliciren mit einem bestimmten Faktor erhält. Die nachfolgende Tabelle (S. 1158) zeigt die Ableitung dieses Faktors; bei der Titrirung wurde nach der Kubikcentimetermethode verfahren. — Zur Titerstellung ist nur ein reines Tannin anwendbar, bei welchem der Chamäleonverbrauch für den durch Haut nicht fällbaren Antheil am besten nicht über 5, keinesfalls aber über 10 Proc. des Gesamtverbrauchs an übermangansaurem Kali beträgt.

Nach obigen Versuchen erhält man auch ohne eine Analyse nach Hammer den Titer der Chamäleonlösung, bezogen auf durch Haut fällbaren Gerbstoff, mit hinreichender Genauigkeit, wenn man den auf Trockensubstanz bezogenen, direkt bestimmten Chamäleontiter mit 1,048

1) Dabei ist eine solche Concentration vorausgesetzt, dass nicht mehr als 0,1 Grm. Gerbstoff in den 50 Kubikcentim. enthalten ist und dass 10 Kubikcentim. des Extractes höchstens 10 Kubikcentim. Chamäleonlösung von der oben angegebenen Concentration entsprechen.

Tanninsorte (2 Grm. lufttrocken auf 1 Liter)	10 Kubikcent. Tanninlösung brauchten nach Absug des Indigo- werthes Kubikcentim. Chamäleon- lösung.		10 Kubikcentim. Tanninlösung ent- halten Grm. (nach der Hammer'schen Methode bestimmt)	Gefundene Titer. -- 1 Kubikcentim Chamäleonlösung entspricht			
	Im Ganzen	Nach der Be- handlung mit		Trocken- substanz	Durch Haut fäll- baren Gerbstoff	Grm. trockenem Gesamt- tannin (I)	Grm. durch Haut fällbaren Gerbstoff (II)
		Dem durch Haut fällbaren Gerb- stoff entsprechen Kubikcentimeter Chamäleonlösung					
Puriss. leviss. Tromms- dorff	8,9	0,6	8,1	0,017506	0,016926	0,001967	0,002090
Puriss. leviss. Gehe	8,9	0,9	8,0	0,017570	0,016726	0,001974	0,002091
Puriss. leviss. Schering	8,9	0,4	8,6	0,017664	0,017550	0,001984	0,002063
Ph. G. Trommsdorff	8,6	0,4	8,2	0,016744	0,016526	0,001942	0,002014
Ph. G. Gehe	8,4	0,4	8,0	0,016700	0,016500	0,001988	0,002063
Ph. G. Schering	8,6	0,4	8,2	0,016950	0,016950	0,001970	0,002067

oder abgerundet 1,05 multiplicirt. — Schröder rath, mehrere Sorten möglichst reines Tannin anzuwenden und in etwas grösserer Menge in luftdicht schliessenden Gefässen aufzubewahren. Bei der Titerstellung ist dann von jeder Sorte eine lufttrockene Portion abzuwägen, aufzulösen und zu titriren und in einer anderen eine Wasserbestimmung auszuführen.

Bei den ersten Versuchen, die Reductionswirkung des Gerbstoffs auf übermangansaures Kali zur Bestimmung der Gerbsäure zu verwenden, stellte sich heraus, dass die Wirkung des übermangansäuren Kalis eine nicht immer gleichartige ist. Löwenthal schlug deshalb die Verwendung von Indigolösung vor, um dadurch die Oxydationswirkung zu regeln. Von allen Forschern, die sich weiterhin mit der Methode befassten, ist sodann angegeben worden, dass die Verhältnisse zwischen Indigolösung und Gerbstofflösung so zu wählen seien, dass für den Gerbstoff am besten nur die Hälfte und höchstens ebenso viel übermangansaures Kali verbraucht wird, wie für die Indigolösung. Schröder bestätigt dies von Neuem. Es ist ferner der Chamäleonverbrauch bei Anwesenheit einer bestimmten Menge Gerbstoff abhängig davon, ob die Chamäleonlösung rascher oder langsamer zugesetzt wird und ist auch bei gleichartigem Zufließen der Chamäleonlösung die verbrauchte Menge nicht ganz genau proportional der vorhandenen Gerbstoffmenge, wie u. A. folgende Versuche zeigen:

Titrimethode	10 Kubikcentim. Tanninlösung ¹⁾ + 20 Kubikcentim. Indigo-lösung gebrauchten Kubikcentimeter Chamäleon		Dem Tannin entsprechen Kubikcentim. Chamäleon, wenn 20 Indigo = 10,7 Chamäleon	Die abzu-leitenden Titer würden betragen be-zogen auf Trocken-substanz	Würde ein Oxalsäure-verhältniss ergeben ²⁾
	Einzel-titrirungen	Mittel			
Nr. 0 (Tropfen)	18,1 18,2 18,2 18,3	18,2	7,5	0,002355	63 : 45,6
Nr. 1 (à 1 Kubik-centimeter)	19,8 19,8 19,9 20,0	19,9	9,2	0,001920	63 : 37,1
Nr. 2 (à 2 Kubik-centimeter)	20,5 20,3 20,4 20,4	20,4	9,7	0,001821	63 : 35,2
Nr. 5 (à 5 Kubik-centimeter)	20,9 21,0 20,8 20,9	20,9	10,2	9,001732	63 : 33,5

Methode Nr. 0. Der Hahn der Chamäleonbürette wird so eingestellt, dass in der Sekunde ein Tropfen in die zu titirende Flüssigkeit einfällt, was durch einige Vorversuche leicht zu erreichen ist. Während die Chamäleonlösung in dieser Weise eintropft, rührt man mit dem Glasstabe fortwährend um und beobachtet die Farbenveränderung. Hat sich ein heller grüner Ton eingestellt, so dreht man, um ein Uebertitriren zu vermeiden, den Hahn zu und beendet den Versuch, indem man jedesmal 2 bis 3 Tropfen auf einmal zusetzt, umrührt und so fortfährt, bis die Endreaction eingetreten ist.

Methode Nr. 1. Man lässt stets ganze Kubikcentimeter der Chamäleonlösung einfließen und rührt nach jedem Zusatz 5 bis 10 Sekunden lang um. Stellt sich ein so heller Ton ein, dass man beim Zusatz des nächsten Kubikcentimeters ein Uebertitriren befürchten muss, so führt man den Versuch zu Ende, indem man 2 bis 3 Tropfen zusetzt, umrührt und so fortfährt bis zur Endreaction.

Methode Nr. 2. Man lässt stets 2 Kubikcentim. Chamäleon auf einmal zufließen und rührt dazwischen 5 bis 10 Sekunden lang um. Lassen sich keine 2 Kubikcentim. mehr zugeben, ohne ein Uebertitriren hervorzubringen, so führt man den Versuch nach Methode Nr. 1 zu Ende.

Methode Nr. 5. Man setzt, so weit es geht, stets 5 Kubikcentim. zu und rührt dazwischen 5 bis 10 Sekunden lang um. Darauf setzt man die Chamäleonlösung zu 2 Kubikcentim. zu und beendet endlich nach Methode Nr. 1.

1) Die 10 Kubikcentim. Tanninlösung entsprachen 0,017664 Grm. Tannin (Trockensubstanz).

2) 1 Kubikcentim. Chamäleonlösung entsprach 0,003256 Grm. krystallisirter Oxalsäure. Die Verhältnisse beziehen sich auf Trockensubstanz.

In weit geringerer aber doch nicht zu vernachlässigender Weise wirkt die Art des Chamäleonzusatzes auf die für eine bestimmte Menge Indigolösung nöthige Menge derselben ein, wie folgende Tabelle zeigt.

Titrirverfahren	20 Kubikcentim. Indigolösung brauchten Kubikcentimeter Chamäleon	
	Einzeltitrirungen	Mittel
Nr. 0	10,45 bis 10,60	10,5
Nr. 1	10,65 bis 10,75	10,7
Nr. 2	10,75 bis 10,85	10,8
Nr. 5	10,80 bis 11,00	10,9

Die nicht völlige Proportionalität der Chamäleonlösung mit der Menge des vorhandenen Gerbstoffs, wenn diese unter sonst gleichen Umständen variirt, ergibt sich aus folgenden Zahlen:

Titrirte Tannin- lösung Kubikcentim.	In der Tannin- lösung Trocken- substanz Grm.	Chamäleon- verbrauch nach Abzug des Indigo- werthes Kubikcentim.	Kubikcentim. Chamäleon- lösung für 1 Kubikcentim. Tanninlösung	Berechneter Titer der Chamäleonlösung
1	0,001777	0,75	0,75	0,002369
3	0,005330	2,55	0,85	0,002090
5	0,008883	4,27	0,85	0,002080
7	0,012436	6,20	0,89	0,002005
9	0,015989	7,95	0,88	0,002010

Die Versuche geben eine Erklärung für die bedeutenden Differenzen, welche von verschiedenen Forschern für das Verhältniss der Mengen von Tannin und Oxalsäure, die gleichviel Chamäleon reduciren, gefunden worden sind. Für die Ausführung der Methode ergibt sich als nothwendig, dass man bei der Titerstellung der Chamäleonlösung gegen Tannin, bei der Feststellung des Indigowerthes und bei der eigentlichen Titrirung die Chamäleonlösung gleich schnell zufügen muss und dass man darnach streben muss, bei der Titerstellung und der Titrirung für den Gerbstoff annähernd gleich viele Kubikcentimeter Chamäleonlösung zu verbrauchen, was man durch passende Concentration der zu untersuchenden Gerbstofflösung (etwa 0,05 bis 0,1 Grm. Gerbstoff in 50 Kubikcentim.) erreichen kann. Da sich eine Einigung über gleich schnelles Zutropfen nicht wohl treffen lässt, so empfiehlt Schröder die oben besprochene 1 Kubikcentimetermethode.

Zur Ausführung der Gerbstoffbestimmung wendet man bei allen Titrirungen 20 Kubikcentim. Indigolösung und 0,75 Liter Wasser an, lässt die Chamäleonlösung aus einer Glashahnbürette in

Mengen von je 1 Kubikcentim. zufließen und rührt nach jedem Zusatz 5 bis 10 Minuten um. Ist die Flüssigkeit hellgrün geworden, so setzt man vorsichtig nur 2 bis 3 Tropfen auf einmal zu, rührt um und fährt damit fort, bis die Flüssigkeit rein goldgelb geworden ist. Die Titrirung ist in einem auf einer weissen Porzellanplatte stehenden Becherglase, oder in einer weissen Porzellanschale auszuführen. — Zur Titerstellung verwendet man am besten 2 Sorten reines Tannin. Man löst von jeder 2 Grm. auf 1 Liter und titirt in eben angegebener Weise 10 Kubikcentim. der Lösung. In einem anderen Theile des Tannins bestimmt man die Feuchtigkeit. Hieraus berechnet man, wieviel trockenes Tannin 1 Kubikcentim. Chamäleonlösung entspricht und erhält durch Multiplication mit 1,05 den auf durch Haut fällbares Tannin bezogenen Titer. — Zur eigentlichen Bestimmung titirt man einerseits 10 Kubikcentim. des Gerbstoffauszuges, wie angegeben direkt, andererseits behandelt man 50 Kubikcentim. desselben mit 3 Grm. eingeweichtem und ausgepresstem Blössepulver, filtrirt und titirt 10 Kubikcentim. des Filtrates. Die Differenz des Chamäleonverbrauches wird als Tannin ausgedrückt. — Bei der Herstellung der Auszüge werden Extracte in heissem Wasser gelöst und, wenn nöthig, filtrirt. Aus Rinden, Hölzern, Gallen u. dgl. wird der Gerbstoff durch 5maliges Abpressen mit je 200 Kubikcentim. Wasser mittels des von Schröder angegebenen Apparates ausgezogen. Das gepulverte Material wird in die Presse gebracht, zunächst mit 200 Kubikcentim. kaltem Wasser angerührt und nach einstündigem Stehen abgepresst. Die 4 folgenden Abpressungen erfolgen nach jedesmal $\frac{1}{2}$ Stunde dauerndem Behandeln in der Wärme (im Wasserbade) mit 200 Kubikcentim. Wasser. Von der auf 1 Liter gebrachten Lösung wird, wenn nöthig, ein aliquoter Theil filtrirt. — Soll der leicht lösliche Gerbstoff getrennt von dem schwieriger löslichen bestimmt werden, so bringt man das gepulverte Gerbmateriel in eine Real'sche Presse, durchfeuchtet es erst vollständig mit Wasser, füllt alsdann die Presse und lässt das zu analysirende Material darin 15 Stunden unter dem Druck einer Wassersäule von 1,5 Meter. Alsdann öffnet man den Hahn und presst in etwa 2 Stunden 1 Liter ab; die abgepresste Flüssigkeit wird selbstverständlich durch Umschütteln gemischt. Den in der Presse verbliebenen Rest behandelt man wie ein neu zu analysirendes Gerbmateriel in der oben angegebenen Weise. — Man benutzt zur Extraction:

20 Grm. Gerbmateriel,	wenn voraussichtlich etwa 5 bis 10 Proc. (Mittel 7,5 Proc.)
10 „ „ „ „ „	„ 10 „ 20 „ („ 15 „)
5 „ „ „ „ „	noch mehr Procente Gerbstoff

in der zu untersuchenden Substanz vorhanden sind.

Der erwähnte Schröder'sche Extractionsapparat (Fig. 329 S. 1162) besteht aus einem genau cylindrischen Zinngefäss mit Ausguss, ohne Henkel, von 12,5 Centim. Höhe und 7 Centim. Durchmesser im Lichten und einem Siebboden mit Griff, welcher sich in dem Cylinder auf und ab bewegen lässt. Der Siebboden hat am Rand eine eingedrehte Rinne und wird

mit einer, je nach der Dicke, einfachen oder doppelten Lage von dünner Gaze überbunden, und zwar so, dass der Faden ganz in der Rinne verschwindet. Der überstehende Gazerand wird dicht an dem Faden abgeschnitten. Der so hergestellte Stempel muss wie ein Pumpenkolben schliessen.

Fig. 329.

Nach F. Simand¹⁾ ergeben sich zwischen der Tröpfel- und Kubikcentimetermethode nur dann Unterschiede, wenn der Titer nicht mit Tannin gestellt wurde, anderen Falles bleibt es sich ganz gleich, ob das eine oder andere Verfahren der Titration benutzt wird, wie dies Schröder an einer Reihe von Paralleltitrirungen nachgewiesen hat und wie sich dies auch aus der Natur der Sache von selbst ergibt. Es kann demnach dem Gerbstoff titirenden Chemiker unbenommen bleiben, wenn er seinen Titer auf Tannin nach einer oder der anderen Methode gestellt hat,

ob er die Tröpfel- oder Kubikcentimeter-Methode benutzt, je nachdem er in der Ausführung der einen oder der anderen eine grössere Uebung besitzt. Bezügliche Versuche ergaben z. B. folgende Resultate:

Untersuchte Gerbematerialien	Resultate		Differenz in den Resultaten beider Methoden
	Gerbstoffgehalt in Proc., berechnet mit den zugehörigen Titern		
	für die Tröpfelmethode	für d. Kubikcentimetermethode	
Valonea	28,98	28,19	—0,79
Desgl.	27,88	27,45	—0,43
Knoppern	28,15	28,43	+0,28
Sumach	15,46	15,69	+0,23
Desgl.	14,58	15,00	+0,42
Knoppern-Extract .	32,85	32,90	+0,05

Solche Resultate muss jeder Chemiker, der sich überhaupt mit Gerbstoffanalysen befasst, nach den beiden Methoden erhalten.

H. R. Procter²⁾ hebt ebenfalls die Gleichwerthigkeit beider Verfahren hervor. Eine gegebene Menge Tannin reducirt sehr verschiedene Mengen von Kaliumpermanganatlösung, je nachdem die letztere rasch oder langsam einfließen gelassen wird. Genau ausgedrückt, ist es nicht

1) Der Gerber 1885 S. 88 u. 135.

2) Der Gerber 1885 S. 147.

eine Funktion der Zeit, sondern, wie bei vielen anderen Reactionen, eine Funktion der Geschwindigkeit der Mischung. Die Oxydation des Tannins, bei Gegenwart von Indigo, ist eine unvollständige, und hinterlässt als Endprodukt Stoffe, welche noch weiter oxydirt werden können, wenn kein Indigo mehr da ist. Wenn zu einer verdünnten Lösung von Tannin und Indigo Chamäleon rasch zugegeben wird, ohne dass auch genügend umgerührt wird, so wird der ganze Indigo an eben dieser Stelle der Mischung vollständig zerstört, und ein Theil des Chamäleons dazu verbraucht, die normalen Oxydationsprodukte in Abwesenheit des Indigo weiter zu oxydiren. Daher dann der grössere Verbrauch. Wenn die Mischung langsam geschieht, insbesondere gegen Ende der Reaction, wo wenig Indigo mehr vorhanden, ist die Oxydation fast vollständig normal, und der Verbrauch von Chamäleon erreicht nahezu ein Minimum, das wir weder durch daran gewendete Sorgfalt oder Zeit, zu überschreiten, bez. noch weniger Chamäleon zu verbrauchen, fähig sein werden. Dies ist doch sicherlich ein mehr wissenschaftliches und vertrauenswürdiges Verfahren, als jenes, welches, wie die Einkubikcentimeter-Methode, es gar nicht versucht, die Oxydation auf die normale zu beschränken, sondern nur bestrebt ist, durch striktes Festhalten an einer Regel einen durch eine secundäre Wirkung sich ergebenden Verlust constant zu machen.

Gegen die von Schröder empfohlene „Kubikcentimetermethode“, bei welcher die Permanganatlösung in einzelnen ganzen Kubikcentimetern zugesetzt und zwischen jedem Zusatze 5 bis 10 Sekunden lang umgerührt wird, hat auch R. Ulbricht¹⁾ nichts einzuwenden, aber es ist ihm nie schwer gefallen, bei der „Tröpfelmethode“ den Zusatz so zu regeln, dass auf die Minute 80 bis 85 Tropfen oder 5 bis 5,5 Kubikcentim. entfielen, und hat er es auch nie ermüdend gefunden, die Flüssigkeit etwa 4 Minuten lang ununterbrochen in mässiger Bewegung erhalten zu müssen. Dagegen kann er sich mit der Forderung der Titerstellung auf Tannin in der von Schröder empfohlenen Ausführungsweise nicht einverstanden erklären. Die betr. Commission wünscht, dass jedes Laboratorium eine, besser zwei Sorten möglichst reinen Tannins vorräthig hält, von Zeit zu Zeit den Trockensubstanzgehalt derselben bestimmt, ebenso zeitweise den Wirkungswerth zwischen Tannintrockensubstanz und Kaliumpermanganat feststellt und die 1 Kubikcentim. Permanganatlösung entsprechende Tannintrockensubstanz mit 1,048 multiplicirt, um zu der 1 Kubikcentim. Permanganatlösung entsprechenden Menge „durch Haut fällbaren Gerbstoffs“ zu gelangen. — Schroeder hat den Wirkungswerth von 1 Kubikcentim. Permanganatlösung gegenüber der Tannintrockensubstanz (A) und dem „durch Haut fällbaren Gerbstoffe“ für 6 sehr reine Tanninsorten festgestellt, die dazu gehörigen Quotienten $B:A = C$ berechnet, und schlägt nun vor, die Titerstellungen mit Tannin vorzunehmen, dessen Trockensubstanz

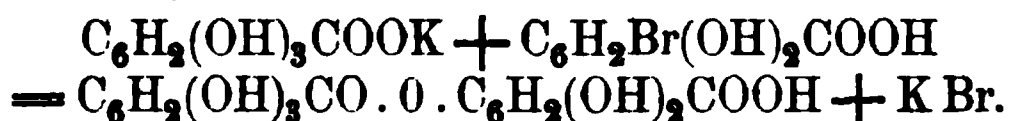
1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1116.

nicht mehr als 5 Proc. durch Haut nicht fällbare organische Substanz enthält, und den erhaltenen Werth mit 1,048 zu multipliciren. Obwohl dieser Mittelwerth von den Einzelwerthen (1,063 bis 1,038) nicht viel abweicht, können diese kleinen Differenzen doch immer noch, z. B. für Vallonia, Abweichungen von $\pm 0,3$ Proc., d. h. zu Gunsten des Käufers, aber auch von $- 0,2$ Proc., d. h. zu Gunsten des Verkäufers, bedingen. — Es sollten daher einige bei Gerbstoffbestimmungen viel betheiligte Chemiker sich vereinigen, um die Beziehung zwischen „durch Haut fällbarem Gerbstoffe“ und Tannintrockensubstanz einerseits und Kaliumpermanganat andererseits unter Verwendung reiner Handelstannine und möglichst rein dargestellter Galläpfelgerbsäure, sowie unter strenger Einhaltung gewisser Durchführungseinzelheiten, nochmals festzustellen, zugleich auch, um unter denselben Verhältnissen den Eisen- oder Oxalsäurewerth des Permanganates, d. h. der verwendeten Permanganatlösung, zu ermitteln. Sollten diese Bestimmungen darthun, dass bei strenger Einhaltung bestimmt vorgeschriebener Versuchseinzelheiten der Sauerstoffverbrauch „des fällbaren Gerbstoffs“ und das Verhältniss des Eisen- oder Oxalsäurewerthes des Permanganates zum Wirkungswerthe des Letzteren gegenüber „fällbarem Gerbstoff“ innerhalb sehr enger Grenzen schwanken, so wäre zu bestimmen, dass die Titerstellung der Permanganatlösung mit Eisen oder Eisendoppelsalz oder Oxalsäure, am besten wohl mit Kaliumtetraoxalat zu geschehen, die Berechnung des „fällbaren Gerbstoff“-Werthes aber mit Hülfe des festgestellten Verhältnisses zu erfolgen hat. Dann fällt der oben erwähnte, kleine Fehler fort und es hört die Auswahl zwischen den Handelstanninen auf.

Nach B. Hunt¹⁾ gibt die Gerbstoffbestimmung nach Procter (J. 1884. 469) zu hohe Zahlen, anscheinend weil bei der Sättigung mit Kochsalz auch Extractivstoffe ausgeschieden werden. Nach seinem Vorschlage werden nun zu 50 Kubikcentim. der Tanninlösung 25 Kubikcentim. einer vorher filtrirten Leimlösung (2 Grm. auf 100 Kubikcentim.) gesetzt, und dann gut umgeschüttelt. Darauf fügt man 25 Kubikcentim. einer gesättigten Kochsalzlösung hinzu, welche ausserdem 50 Kubikcentim. Schwefelsäure im Liter enthält, und schüttelt nach Zusatz eines Theelöffels Kaolin oder Baryumsulfat wiederum einige Minuten gut durch. Im Filtrat ist dann keine Spur Tannin, wohl aber fast die ganze Menge der etwa in der Gerbstoffprobe enthaltenen Gallussäure. Nur aus Gambir und anderen Catechuarten lässt sich durch Leim und Kochsalz nicht alles Tannin ausscheiden. In solchem Fall muss das Tannin dadurch abgeschieden werden, dass man die Flüssigkeit mit trockener Haut stehen lässt. — Die sorgfältig von Fleisch befreite Haut, wie sie sonst in die Lohgrube gebracht wird, weicht man in mit Essigsäure angesäuertem Wasser ein. Dann wird mit mehrmals erneuertem Wasser ausgewaschen und nun 24 Stunden in Spiritus liegen gelassen. Darauf kommen die Hauttheile noch 24 Stunden in starken Alkohol

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 263.

und werden schliesslich bei niederer Temperatur getrocknet. Zur Ausführung der Tanninbestimmung werden 5 bis 6 Grm. der zerkleinerten Haut mit etwa 100 Kubikcentim. der Catechulösung (die etwa 10 Grm. im Liter enthält) 12 Stunden lang in Berührung gelassen. In dem Filtrat wird die Menge der neben dem abgeschiedenen Tannin vorhandenen oxydirbaren Stoffe mit Chamäleonlösung in der oben beschriebenen Weise bestimmt. — Derselbe ¹⁾ hat zur synthetischen Darstellung von Tannin Monobromprotocatechusäure auf gallussaures Kalium einwirken lassen:



Er zeigt ferner ²⁾, dass durch Kochen von Gambirlösungen erhebliche Gerbstoffmengen zersetzt werden (vgl. J. 1884. 1211).

Nach P. Nass ³⁾ ist der Gerbstoff von *Castanea vesca* verschieden von der Eichenrindegerbsäure.

Nach F. Becker ⁴⁾ werden zur Gerbstoffbestimmung 50 Kubikcentim. einer Lösung von 5 Grm. Methylviolett in 1 Liter Wasser in einem Becherglase mit 450 Kubikcentim. Wasser verdünnt und auf 50° erhitzt. In diese Flüssigkeit lässt man die Gerbstofflösung unter Umrühren einfließen, bis aller Farbstoff gefällt ist, was man daran erkennt, dass man beim Filtriren einer Probe ein farbloses Filtrat erhält. Ist es noch gefärbt, so giesst man es wieder zurück und fügt mehr Gerbstofflösung zu. Durch einen ganz gleichen Versuch mit einer Tanninlösung von bekanntem Gehalt an trockenem Tannin stellt man den Wirkungswerth des Methylvioletts fest.

Casali ⁵⁾ will zur Gerbstoffbestimmung mit Nickelammoniumsulfatlösung titriren, unter der Annahme, dass Nickeltannat $\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_9)_2$ gefällt wird. Von dem bei etwa 300° getrockneten Nickelsulfat werden 2,89 Grm. in einer Porzellanschale mit etwas destillirtem Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und 100 Kubikcentim. einer 30procentigen Ammoniumsulfatlösung zugegeben, wodurch sofortige Lösung erfolgt. Von der erhaltenen Flüssigkeit wird die eine Hälfte bis zum Eintritt einer violetten Färbung mit 4 bis 5 Kubikcentim. concentrirter Ammoniakflüssigkeit versetzt, dann die andere Hälfte zugemischt und zu 1 Liter verdünnt, wo dann jeder Kubikcentimeter 0,01 Grm. Gallusgerbsäure entspricht. Von dieser Flüssigkeit wird nun aus einer Bürette so lange zu dem in geeigneter Weise hergestellten, filtrirten und mit seinem halben Volumen Weingeist gemischten Auszug der tanninhaltigen Substanz unter Umrühren eingetropft, bis aller Gerbstoff gefällt ist. Letzterer Zeitpunkt wird durch eine mit Filtration verbundene Tüpfelprobe festgestellt. Man trinkt

1) Chemic. News 52 S. 49.

2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 266.

3) Inauguraldissertation. Dorpat 1884.

4) Berichte der österr. chem. Gesellschaft 1884 S. 107.

5) Annali di chim. appl. 1884 Bd. 79 S. 66.

Streifen von Filtrirpapier mit einer gemischten Lösung von Ferrosulfat und Ferrichlorid, befreit dieselben durch Pressen zwischen Fliesspapier vom Ueberschuss der Lösung, legt sie fest auf eine Glasplatte und überdeckt dieselben mit fest anzudrückenden Streifen von trockenem Filtrirpapier. Glaubt man in die Nähe des Punktes der vollständigen Ausfällung des Tannins gelangt zu sein, so wird mit einem Glasstab ein Tropfen der betreffenden Flüssigkeit auf das obere trockene Filtrirpapier gebracht, worauf man nach dem Umkehren der Glasplatte sich durch einen Blick überzeugen kann, ob unter dem aufgelegten Tropfen sich auf dem Eisenpapier ein dunkler Fleck von Eisentannat gebildet hat. Sobald letzteres nicht mehr der Fall ist, liest man den Verbrauch der Nickel-lösung ab.

F. Jean¹⁾ tropft zur colorimetrischen Bestimmung des Gerbstoffes zu 5 Kubikcentim. einer Eisenchloridlösung (14 Grm. Eisenchlorid und 10 Kubikcentim. Salzsäure im Liter) verdünnt mit 200 Kubikcentim. Wasser so lange von der zu untersuchenden Flüssigkeit, bis ein unter dem betr. Cylinder glase liegendes weisses Papier nicht mehr zu sehen ist. Gleichzeitig wird eine Probe mit einer 0,1procentigen Tanninlösung zum Vergleiche ausgeführt.

Zur mikroskopischen Prüfung auf Gerbstoffe lässt J. W. Moll²⁾ die fraglichen Pflanzentheile einige Tage in einer gesättigten Lösung von essigsaurem Kupfer liegen, macht dann Schnitte, behandelt diese mit einer 0,5procentigen Lösung von essigsaurem Eisen, wäscht mit Alkohol und prüft unter dem Mikroskop.

Maben³⁾ fand in verschiedenen Proben von käuflichem Tannin 54 bis 89 Proc. Gerbstoff.

B. Kohnstein und F. Simand⁴⁾ besprechen die Bestimmung der freien Säure in Gerbebrühen. Versetzt man eine Gerbebrühe, welche eine gewisse Menge verschiedener Säuren enthält, mit Magnesiumoxyd im Ueberschusse und schüttelt tüchtig, so wird der Gerbstoff u. dgl. vollständig als Magnesiumtannat u. s. w. niedergeschlagen und da die meisten Magnesiumsalze in Wasser leicht löslich sind, die entsprechenden Salze der Säuren in Lösung bleiben. Filtrirt man sodann und bestimmt in einem Theile des Filtrates (10 bis 30 Kubikcentim.) je nach dem Gehalte an Säure mit phosphorsaurem Natron die Magnesia als pyrophosphorsaure Magnesia, $Mg_2P_2O_7$, so kann man die der Acidität der Gerbebrühe entsprechende Menge Säure daraus berechnen. — Alle Gerbebrühen enthalten aber Kalk- und Magnesiumsalze gelöst und hängt die Menge derselben von verschiedenen Umständen ab: von dem in der Gerberei benutzten Wasser, vom Gerbemateriale, von der Länge der Zeit, während welcher die Brühen in Verwendung standen,

1) Bullet. de la Soc. chim. 44 S. 183.

2) Maandbl. v. naturw. Nov. 1884.

3) Pharm. Journ. Transact. Nr. 773 S. 850.

4) Dingl. polyt. Journ. 256 S. 38.

ob Holz- oder Cementgruben verwendet werden u. s. f. Es ist daher nothwendig, vor jedem Ausfällen der Magnesia mit phosphorsaurem Natron den Kalk zu entfernen, da sonst die Magnesiamege und als Folge der Gehalt an Säure zu hoch gefunden würde. Man versetzt das Filtrat, welches die Kalk- und Magnesiasalze gelöst enthält, mit Ammoniak, löst den entstandenen Niederschlag (Magnesiahydrat) durch Zugabe von etwas Salzsäure oder Chlorammon auf und fällt in der Hitze den Kalk mit zuerst sehr verdünntem, dann mit concentrirterem oxalsaurem Ammon. Spuren von Eisen u. s. w., welche in den Brühen immer vorhanden sind, fallen auch mit. In dem Filtrate vom oxalsauren Kalke wird hierauf auf bekannte Weise Magnesia bestimmt. Um den durch in der Brühe gelöste Magnesiasalze entstehenden Fehler zu beseitigen, wird ein Theil (50 bis 100 Kubikcentim.) der Gerbebrühe eingedampft, eingeäschert, die Asche in Salzsäure gelöst, Kalk entfernt, die Menge der Magnesia bestimmt und als Berichtigung bei der Gesamtsäurebestimmung ganz in Rechnung gezogen. Beträgt die Menge der in 100 Kubikcentim. Brühe enthaltenen Magnesia nur 0,05 Grm. oder weniger $Mg_2P_2O_7$, so kann man den Fehler vernachlässigen, da die Endziffer dadurch nur um wenige Hundertel Procent erhöht wird. — Für den Chemiker handelt es sich jedoch nicht allein darum, nur die Gesamtmenge der Säuren zu bestimmen, sondern ihm ist auch wichtig zu wissen, welche Gruppen von Säuren vorhanden sind; denn in den Brühen können vorkommen: 1) mit Wasserdämpfen flüchtige organische Säuren, „fette Säuren“ (Essigsäure, Buttersäure u. dgl.), 2) mit Wasserdämpfen nicht flüchtige organische Säuren (Milchsäure) und 3) Mineralsäuren (davon hauptsächlich Schwefelsäure). — Zur Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren werden 100 Kubikcentim. der zu untersuchenden Gerbebrühe bis auf etwa 30 Kubikcentim. abdestillirt, etwas abkühlen gelassen, mit destillirtem Wasser wieder aufgefüllt und abermals destillirt und dies öfter wiederholt, bis beinahe 300 Kubikcentim. übergegangen sind. Man ergänzt dann auf 300 Kubikcentim., schüttelt gut und bestimmt durch Titration mit Aetznatronlösung von bestimmtem Gehalte die Säuremenge. Da nun im Destillate eine ganze Reihe flüchtiger Säuren, von der Ameisensäure an, enthalten sein kann, eine Trennung derselben bis auf eine oder die andere aber unausführbar ist, so schlagen wir vor, die durch Destillation aus Gerbebrühen erhaltenen Säuren auf Essigsäure zu rechnen. — Zur Bestimmung der nicht flüchtigen organischen Säuren werden beiläufig 80 Kubikcentim. der Gerbebrühe in einem Kolben mit etwa 3 bis 4 Grm. frisch geglühtem Magnesiumoxyd versetzt und einige Stunden unter häufigem starkem Schütteln stehen gelassen, bis die über dem Magnesianiederschlage stehende Flüssigkeit, welche anfangs schmutziggrün bis braun gefärbt erscheint, ganz oder beinahe farblos ist, keine saure Reaction und keine Reaction auf Gerbsäure mehr zeigt; dann wird filtrirt, 10 bis 30 Kubikcentim., je nach der Säuremenge, eingedampft und schwach geglüht. Die Magnesiasalze

der organischen Säuren verwandeln sich in Magnesiumcarbonat, etwa vorhandenes Magnesiumsulfat bleibt, wenn die Hitze nicht zu sehr gesteigert wird, unzersetzt. Der Glührückstand wird mit destillirtem. Kohlensäure haltigem Wasser stark durchfeuchtet, um entstandene Oxyde in Carbonate umzuwandeln und um weiters das Magnesiumsulfat beim nachherigen Filtriren leichter auswaschen zu können, da die Masse pulveriger wird, zur vollständigen Trockne gebracht, mit heissem Wasser aufgenommen, filtrirt und gut ausgewaschen. Auf dem Filter bleibt Magnesiumcarbonat zurück, welches der Gesamtmenge der organischen Säuren entspricht. Dasselbe wird in Salzsäure gelöst und nach dem Entfernen des Kalkes als Pyrophosphat bestimmt. Rechnet man die gefundene Menge auf Essigsäure, zieht davon die durch Destillation erhaltene Menge ab, so findet man jene Essigsäure, welche den nichtflüchtigen organischen Säuren entspricht. Da in den Brühen von dieser Gruppe beinahe ausschliesslich nur Milchsäure vorkommt, so rechnet man diese restliche Essigsäure immer auf Milchsäure. — Zur Bestimmung der Schwefelsäure. In Filtrate vom Magnesiumcarbonat, welches Magnesiumsulfat enthält, wird nach vorherigem Ausfällen des Kalkes die Magnesia bestimmt und auf Schwefelsäure (H_2SO_4) gerechnet. Man kann die Schwefelsäure darin auch mit Baryumchlorid bestimmen, muss aber dann auf die in den Gerbebrühen enthaltenen Sulfate Rücksicht nehmen. Enthält eine Brühe neben organischen Säuren auch Schwefelsäure, so wird die als Berichtigung gefundene Menge Magnesiapyrophosphat zur Hälfte bei der den gesammten organischen Säuren entsprechenden $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Menge und zur anderen Hälfte bei der Schwefelsäure in Rechnung gezogen. — Von den mitgetheilten Controlanalysen mögen folgende mit Essigsäure, Milchsäure, Schwefelsäure und Brühe angeführt werden:

Säure	100 Kubikcentim. enthalten Grm.		Unterschied	Bemerkung
	berechnet	gefunden		
Essigsäure	0,215	0,201	— 0,014	Durch Destillation gefunden.
Milchsäure	0,232	0,233	+ 0,001	Aus der MgCO_3 nach Abzug der schon bestimmten Essigsäure erhalten.
Schwefelsäure	0,352	0,344	— 0,008	Direkt aus dem Filtrate von MgCO_3 bestimmt ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

Die Summe der gesammten organischen Säuren, auf Essigsäure gerechnet, ist gleich 0,356 Proc. — In den Gerbebrühen sind immer auch geringe Mengen phosphorsaurer Salze gelöst enthalten. Wie aus folgendem Versuche zu ersehen, ist die Menge jedoch viel zu klein, um wesentlichen Einfluss auf die Endzahlen zu nehmen.

Säure	100 Kubikcentim. enthalten Grm.		Unter- schied	Bemerkung
	berechnet	gefunden		
Essigsäure	0,209	0,199	— 0,010	Durch Destillation gefunden.
Milchsäure	0,179	0,185	+ 0,006	Aus der MgCO_3 nach Abzug der schon bestimmten Essigsäure bestimmt.
Schwefelsäure	0,264	0,216	— 0,048	Direkt aus dem Filtrate von MgCO_3 ermittelt ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$).
Gesammts., auf Essigs. gerechnet	0,651	0,639	— 0,012	

Ein Gemenge von Essigsäure, Milchsäure, Schwefelsäure und Brühe wurde mit so viel einer 10procentigen Natriumphosphatlösung versetzt, dass in 100 Kubikcentim. etwa 0,1 Grm. letzteren Salzes enthalten war, viel mehr als unter normalen Verhältnissen in Gerbebrühen vorkommt. Hernach wurden mit Magnesiumoxyd die einzelnen Säuren auf vorher beschriebene Weise bestimmt. Die geringen Mengen Kalk und Magnesia, welche in den jedesmal zu den Versuchen frisch hergestellten Brühen enthalten waren und von letzterer nur 0,005 bis 0,009 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in 100 Kubikcentim. betrugen, wurden vernachlässigt. — Enthält eine Brühe neben wenig Säure viel Gerbsäure, so muss auch mehr Magnesiumoxyd verwendet werden, um letzteren niederzuschlagen. — Das zur Bestimmung verwendete Magnesiumoxyd muss von Kohlensäure frei sein, da sonst durch die Kohlensäure ein Theil der gerbsauren Magnesia in Lösung geht und die Endzahlen zu hoch gefunden werden; ebenso darf es kein Calciumoxyd enthalten, indem dasselbe dann an Stelle von Magnesiumsalzen Kalksalze bilden und das Ergebniss, da der Kalk vor dem Fälln der Magnesia entfernt wird, sich zu niedrig stellen würde. Beim Bestimmen der Gesamtmenge organischer Säuren neben Schwefelsäure hat man zu beachten, dass nur so lange und am gewöhnlichen Bunsen-Brenner geblüht wird, bis die organischen Säuren zerstört sind, um ein Zersetzen der schwefelsauren Magnesia in höherer Hitze hintanzuhalten, in welchem Falle die Schwefelsäure zu niedrig gefunden würde. — Bei der Säurebestimmung in einem ganzen Oberleder-Farbengange aus einer Fabrik, die mit Fichtenrinde arbeitet, enthielten 100 Kubikcentim. in Gramm (siehe Tabelle S. 1170).

Die Essigsäuremenge steigt gleichmässig und die Milchsäuremenge nimmt von der 2. Farbe an ebenso ab. Wenn man auch nicht aus einem einzigen Versuche bezieh. einer einzigen Farbenreihe einen bestimmten Schluss ziehen kann, so deuten diese Ergebnisse doch vielleicht darauf hin, dass aus einem Gemische von Milchsäure und Essigsäure Hautblösse die erstere lieber aufnimmt als letztere; ausgeschlossen ist aber auch

Nr. der Farbe	Gesammtsäure, auf Essigsäure gerechnet	Flüchtige organ. Säuren, auf Essigsäure gerechnet	Nichtflüchtige organ. Säuren, auf Milchsäure gerechnet	Bemerkung
1	0,206	0,050	0,232	Keine Schwefelsäure enthalten
2	0,628	0,237	0,586	
3	—	0,372	—	
4	0,688	0,426	0,393	
5	0,569	0,432	0,206	
6	0,509	0,453	0,084	
7	0,487	0,456	0,047	

nicht, dass sich Milchsäure in flüchtige fette Säuren umgewandelt hat. — Das beschriebene Verfahren ist jedoch nicht anwendbar, wenn Phosphorsäure, Weinsäure oder Oxalsäure zum Schwellen verwendet wurde und diese Säuren daher hauptsächlich in den Brühen enthalten sind, was allerdings bis jetzt kaum vorkommt.

Bei der Untersuchung gebrachter Lohe kommt es nach F. Musset ¹⁾ häufig vor, dass die Bestimmung der Rothgerbsäure nicht ausgeführt werden kann, weil sich dieselbe entweder gar nicht ausscheidet, oder weil die entstehende Ausscheidung sich nicht absetzt und durch das Filter geht. Der erste Fall tritt ein, wenn alle Eichengerbsäure und die übrigen Jod bindenden Stoffe aus der Lohe entfernt sind. Der zweite, wenn noch geringe Mengen desselben vorhanden sind. Obgleich die jodirte Eichenrothgerbsäure in nicht zu verdünnter Lösung durch mehrere Salze gefällt wird, wird die Fällung in den zur Analyse dienenden Auszügen nicht durch Jod-Jodkalium, sondern durch die Jod bindenden Stoffe der Rinde bewirkt. Um also in einer Lösung von Rothgerbsäure die letztere durch Jod-Jodkalium zur Ausscheidung zu bringen, ist es nothwendig, diese Stoffe zu ersetzen. Man stellt daher zuerst einen Auszug von frischer Lohe 1 : 100 her, versetzt denselben mit 20 Kubikcentim. $\frac{1}{10}$ -Jodlösung und filtrirt nach 24 Stunden die ausgeschiedene Rothgerbsäure ab. Zu diesem Filtrat setzt man weitere 20 Kubikcentim. Jodlösung, sodann 100 Kubikcentim. des Loheauszugs, in welchem die Rothgerbsäure bestimmt werden soll, füllt das Gefäss voll und lässt es 24 Stunden stehen. — Die Ausscheidung erfolgt nun eben so leicht wie aus einem Auszug frischer Lohe, und da die Rothgerbsäure durch Wägung bestimmt wird, sind die zugebrachten Bestandtheile ohne Einfluss auf das Resultat. — Frische Rinden lassen sich nur durch mehrmaliges Ausziehen mit neuem Wasser erschöpfen. Es scheint, dass gewisse Bestandtheile der frischen Rinde der Lösung der Rothgerbsäure entgegen wirken. Digerirt man frische Eichenrinde oder auch frische Lohe noch so lange mit Wasser, immer bleibt ein Theil der Rothgerbsäure in der Rinde, der sich nach dem Aufgiesen von neuem Wasser ohne Schwierigkeit löst. Musset digerirt daher jetzt 10 Grm. Lohe 3mal mit 300 Kubikcentim.

1) Pharm. Centralh. 1885 S. 44.

Wasser, bewahrt jeden abgegossenen Auszug in einem gefüllten Glas, filtrirt die Auszüge der Reihe nach durch dasselbe Filter und wäscht bis zum Liter nach. Zu verwerfen sind aber alle Extractionsmethoden, bei welchen abgedampft wird. Er hat sich an mit Essigäther ausgeschüttelter Eichengerbsäure überzeugt, dass eine Lösung derselben in Wasser, weder mit noch ohne Essigsäure, abgedampft werden kann ohne Bräunung zu erleiden.

C. Siegelkow¹⁾ hat bei Verwendung von blankem Thran als Lederschmiermittel durchweg gute Erfolge erzielt. Nur bei geschwärztem Blankleder stellte sich zuweilen ein Ausschwitzen des Thranes in Form sogen. Harzpuppen ein. Bewährt hat sich das Verfahren, die geschwärzten Leder auf der Fleischseite mit Talg und blankem Thran, auf der Narbenseite mit Vaseline zu schmieren.

Nach H. Matthias²⁾ tritt das Ausharzen fast nur bei unvollständig gegerbtem Leder auf.

Nach A. Eberz³⁾ soll der verwendete Talg möglichst wenig Wasser enthalten und frei von Schwefelsäure und Oelsäure sein. Beim Dégras ist zu berücksichtigen, dass der sogen. französische Dégras durch Auspressen der Felle gewonnen wird und werthvoller ist als der sogen. rheinische, zu dessen Darstellung die mit Thran gewalkten Felle mit Sodalaug e behandelt werden. Dégras soll höchstens 20 Proc. Wasser enthalten.

Nach W. Eitner⁴⁾ zeigt sich das Ausharzen bei jungen hellen Thranen leichter als bei alten dunkeln. Eine gute Eigenschaft, welche dem echten Dégras zukommt, ist die, dass sich das Fett ähnlich wie bei der Sämischgerberei leicht und in grösseren Mengen an die Faser wirklich bindet und sich nicht, wie dies andere Fette anfänglich thun, nur in das Lederfasergewebe einlagern und später erst sich binden. Durch dieses Binden des Fettes an die Faser wird der äussere Erfolg der Einfettung grossentheils verwischt, d. h. man fühlt wohl die Wirkung des Fettes in Milde, Griff und Gewicht des Leders, kann aber dieselbe durch fettiges Anfühlen des Leders oder Dunkelung der Farbe nicht wahrnehmen. Eine Farbenänderung der Leder tritt nur insoferne ein, als die Narbe der geschmierten Leder durch einen Stoff, welcher sich bei Veränderung des Thranes bildet und der ein bedeutendes Färbvermögen hat, einen orange-gelblichen Ton annimmt. Endlich hat das Dégras die den Fetten nicht zukommende Eigenschaft, sich ohne Vermittelung mit einem gewissen Procentsatze Wasser zu einer ganz gleichartigen Masse abmischen zu lassen, wodurch die ganze Fettmasse in einzelne mikroskopisch kleine Kügelchen vertheilt wird. In dieser äusserst feinen Vertheilung dringt das Fett viel leichter in das feine Ledergewebe ein als in dichten Massen und kann dasselbe auch nicht so leicht ver-

1) Gerberzeit. 1885 S. 196.

2) Gerberzeit. 1885 S. 231.

3) Gerberzeit. 1885 S. 206 u. 260.

4) Der Gerber 1885 S. 217.

schmieren. — In jüngster Zeit wird von der Firma Pollak u. Benda in Podbaba bei Prag unter dem Namen Normallederfett ein Produkt in den Handel gebracht, welches mit Naturdégras in der Wirkung grosse Aehnlichkeit hat, da die Fette, welche das Normalfett zusammensetzen, in ähnlicher Weise wie das Naturdégras verändert werden. Das Normalfett besteht nicht lediglich aus verändertem Thran, sondern es enthält auch festere Fette, welche aber ebenfalls einen Fettgerbeprocess mitgemacht und dadurch verändert wurden. Dem zu Folge verhält sich das Normalfett in seiner Verwendung ebenso wie Naturdégras: es dringt leichter und in grösserer Menge als die unveränderten Fette in das Leder ein, macht es sehr mild und weich und verleiht demselben bei heller Farbe gutes Gewicht. Die Dichtheit des Normalfettes ist die einer weich gehaltenen Schmiere, sein Schmelzpunkt liegt bei 25° und es wird entweder rein oder mit Zusatz von Talg verwendet.

Nach B. Kohnstein¹⁾ wird zum Beschweren von Leder mit Traubenzucker namentlich Syrup verwendet. Verschiedene im Handel vorkommende Proben Syrup hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV
Wasser	14,53	14,20	16,32	19,80
Traubenzucker	20,00	31,80	35,01	31,03
Org. Nichtzucker . . .	64,68	53,53	48,09	48,81
Asche	0,49	0,47	0,58	0,36

Es genügt daher nicht, den Gehalt eines Leders an Traubenzucker mit Fehling'scher Lösung zu bestimmen, da die übrigen Bestandtheile des Syrups, Dextrin u. dgl., ebenfalls in Frage kommen. Andererseits ist zu berücksichtigen, dass Leder, welches mit Fichten, Sumach oder Valonea gegerbt ist, Stoffe enthält, welche ebenfalls Fehling'sche Lösung reduciren (vgl. J. 1883. 1183). Ferner enthalten mit Gerbstoffextracten gegerbte Leder neben Gerbstoff grössere Mengen von Extractivstoffen, welche theils schwer, theils gar nicht von den im Kartoffelsyrup enthaltenen Nichtzuckerbestandtheilen unterschieden werden können, während nach dem alten Verfahren in Gruben gegerbtes Leder nur 4 bis 6 Proc. wasserlösliche Stoffe enthält. — Zur Ausführung der Untersuchung werden nun 20 bis 25 Grm. des fein geschnittenen Leders bei 100° getrocknet, um den Wassergehalt zu bestimmen. Dann laugt man die Probe 4 bis 5mal mit warmem Wasser aus, filtrirt und füllt zu 0,5 Liter auf. Hiervon werden 100 Kubikcentim. eingedampft; der Rückstand, getrocknet und gewogen, gibt die Gesamtmenge der durch Wasser auslaugbaren Stoffe, Gerbstoffe und Farbstoffe, Gallussäure und weitere Extractivstoffe von Gerbematerial herrührend, dann etwaiger Zucker, Dextrin und Extractivstoffe von der späteren Zurichtung. Nun wird eingeäschert und die Aschenmenge sowie hierauf das Verhältniss bestimmt, in welchem Gerbstoff, Farbstoff und Gallussäure zu den übrigen Stoffen der ausgelaugten Masse stehen, um Schlüsse ziehen zu können, ob diese ganze Masse aus Stoffen besteht, welche von der Gerbung her-

1) Der Gerber 1885 S. 229.

rühren, oder ob ein Theil derselben erst später in das Leder gebracht wurde. Für diesen Zweck versetzt man 200 Kubikcentim. mit 6 Grm. frisch geglühtem Magnesiumoxyd und schüttelt so lange, bis die darüber stehende Flüssigkeit mit Eisen und Leim keine Reaction mehr zeigt. Von Magnesiumoxyd werden Gerbstoff, Farbstoff und Gallussäure aufgenommen, alles übrige bleibt in Lösung. — Man filtrirt und dampft einen gemessenen Theil des Filtrates ein, trocknet, wägt und bestimmt auch jetzt den Aschengehalt. Nachdem man die Zahlen der beiden Wägungen nach Abschlag des Aschengehaltes von einander abzieht, erhält man als Unterschied die Menge des aus der abgewogenen Menge Leder erhaltenen Gerbstoffes, Farbstoffes und der Gallussäure. Die Menge der anderen Extractivstoffe hat man aus der zweiten Wägung zu nehmen. Man hat die ziemlich festen Verhältnisse, in welche die Gerbstoffgruppe (Gerbstoff, Farbstoff und Gallussäure) zu den anderen Extractivstoffen jeweilig bei den verschiedenen Gerbmitteln stehen, in mehreren mit solchen Materialien gegerbten Ledern bestimmt, und benutzt nun diese Verhältnisse in dem bestimmten Falle zur Berechnung der Extractivstoffe, welche der gefundenen Menge der Gerbstoffgruppe angehörigen Stoffe entsprechen. Stimmt nun diese letztere durch Rechnung gefundene Zahl mit der obigen durch Wägen des eingedampften Filtrates gefundenen, ganz oder nahezu überein, so ist das Leder normal. Ergibt sich aber ein Unterschied dadurch, dass letztere Zahl grösser erscheint, dann sind dem Leder nach der Gerbung fremde Stoffe beigebracht worden, wo dann auch aus dieser Abweichung die Menge dieser fremden Stoffe gerechnet werden kann. — Für die Zuckerbestimmung werden 50 bis 60 Kubikcentim. der ersten Lösung mit Fehling'scher Lösung versetzt, bis keine Reduction mehr erfolgt. Kohnstein hat gefunden, dass Traubenzucker Stoffe enthält, die mit der Fehling'schen Lösung Niederschläge geben, welche, wenn das Kupferoxydul als Oxyd oder reducirt als Kupfer gewogen wird, zu hohe Zahlen liefern. Um diesem Fehler auszuweichen, wird das gut gewaschene Kupferoxydul in Salzsäure gelöst und Schwefelwasserstoff unter Erwärmen, damit sich das erhaltene Kupfersulfid besser zusammenballt, eingeleitet. Man filtrirt nun rasch, wäscht mit Schwefelwasserstoff haltigem Wasser die letzten Spuren von Salzsäure aus, glüht im Rose'schen Tiegel mit etwas Schwefel im Kohlensäurestrom und wägt das gebildete Kupfersulfid, welches auf Traubenzucker umgerechnet wird. — Wenn man von der gesammten Extractmenge, welche man aus dem zu untersuchenden Leder erhalten hat, die Menge der Stoffe, welche hier als Gerbstoffgruppe bezeichnet sind, dann die dazu gehörigen Extractivstoffe, endlich den gefundenen Zucker abrechnet, so erhält man die Menge der in dem Appreturmittel neben dem Zucker vorhanden gewesenen Stoffe, aus deren Vergleich mit der Zuckermenge man ersehen kann, ob das Appreturmittel in festem Traubenzucker oder in Stärkesyrup bestand. Sollen auch die Nichtzuckerstoffe des Syrups bestimmt werden, so ist die sonst gebräuchliche Behandlung mit Bleiessig unstatthaft, vielmehr muss mit Magnesia geschüttelt werden. — Fichtenschlleder, in der

k. k. Versuchsstation gegerbt, enthielt z. B. in 100 Th. lufttrockener Substanz:

	I	II
Wasser	14,64	—
Mit Wasser auslaugbar	7,93	16,86
Hiervon organische Substanz	6,89	15,98
Unorganische Asche	1,04	0,88
Von Magnesiumoxyd aufnehmbar (Gerbsäure, Farbstoffe, Gallussäure)	4,01	3,17
Von Magnesiumoxyd nicht fällbar	2,88	12,81
Davon reduciren Fehling'sche Lösung, auf Traubenzucker gerechnet	1,12	4,62

Dieses Fichtensohllleder wurde mit Glukose behandelt. Das bei 100^o getrocknete Leder wies eine Gewichtszunahme von 10,93 Proc. auf. Die Analyse ergab die unter II angegebenen Bestandtheile, somit:

Gesamtmenge der ausgelaugten organischen Stoffe . .	15,98
Davon ab von Magnesia aufnehmbar	3,17
Die diesen Stoffen entsprechende Menge Extractivstoff, gefunden durch Rechnung aus obigen Zahlen, nämlich aus (4,01 : 2,88 = 3,17 : x)	2,27
	<hr/> 10,54
Der durch Wägung des Leders vor und nach der Zurichtung gefundene Unterschied betrug	10,93
	<hr/> Verlust 0,39 Proc.

Fichtensohllleder, Handelswaare, enthielt in 100 Theilen:

Wasser	12,38
Auslaugbar	14,68
Hiervon organische Substanzen	14,03
Unorganisch (Asche)	0,65
Von Magnesia aufnehmbar	3,36
Von Magnesia nicht fällbar	10,67
Davon reduciren Fehling'sche Lösung, auf Traubenzucker gerechnet	6,05
Hieraus folgt:	
Gesamtmenge der ausgelaugten organischen Stoffe .	14,03
Davon ab von Magnesia aufnehmbar	3,17
Die diesen Stoffen entsprechende Menge Extractivstoffe, gefunden aus (4,01 : 2,88 = 3,36 : x)	2,41
	<hr/> Fremde Stoffe 8,45

Da auf diese Menge von 8,45 Th. 6,05 Proc. reiner Traubenzucker entfallen, so war obiges Leder mit festem Traubenzucker beschwert. — Eichensohllleder erzeugt an der k. k. chemisch-technischen Versuchsstation enthielt:

	I	II
Wasser	14,70	—
Mit Wasser auslaugbar	5,00	15,58
Hiervon organisch	3,96	14,68
Unorganisch	1,04	0,90
Von Magnesia aufnehmbar	2,76	2,51
Von Magnesia nicht fällbar	1,20	12,17
Davon reduciren Fehling'sche Lösung, auf Traubenzucker gerechnet	0,91	4,80

Dasselbe, mit Traubenzucker beschwert, gab eine Gewichtszunahme von 11,08 Proc. und die unter II angegebenen Bestandtheile, woraus:

Gesamtmenge der ausgelaugten organischen Stoffe	14,68
Davon ab von Magnesia aufnehmbar	2,76
Die diesen Stoffen entsprechende Menge Extractivstoffe gefunden durch Rechnung aus $(2,76 : 1,20 = 2,51 : x)$	1,09
	<hr/> 10,83
Durch Wägung des Leders vor und nach der Zurich- tung gefunden	11,08
	<hr/> Verlust 0,25 Proc.

Reines Wasser ist nach A. Eberz¹⁾ für Gerbereien sehr wichtig.

Nach W. Eitner²⁾ ist fauliges Brunnenwasser für Gerbereien gefährlich. Dasselbe bewirkt vollständige Blindheit der ganzen Narbe. Der Schmelz, welcher die einzelnen Bestandtheile der Narbe umhüllt und dieser den eigenthümlichen Glanz verleiht, wird zerstört, wonach dann das todte, glanzlose Aussehen entsteht, welches einem Wollenzeug näher kommt als z. B. einem Glacé-Leder, wenn es sich gerade um diese feine Ledersorte handelt. Aber auch bei allen gröberen Ledersorten wo es wohl weniger auf den Glanz der Narbe ankommt, hat doch Niemand gerne eine gleichsam mattgeätzte Narbe, zumal diese Eigenschaft mit vielen anderen schlechten Eigenschaften der Waare in nothwendigem innigen Zusammenhang steht. Dass das faulige Brunnenwasser wirklich sehr scharf sein muss, geht daraus hervor, dass, wenn man eine ganz gesunde Blösse nur 2 bis 3 Stunden in einem solcher Art verdorbenen Wasser behandelt, die Erscheinung der blinden Narbe schon eintritt, in einer Zeit, welche in jedem anderen Falle nicht ausreicht, um irgend erkenntlichen, schädigenden Einfluss auf eine Waare auszuüben; dies tritt in anderen Fällen in der Regel erst nach einer längeren Zeit von Tagen ein. Im Zusammenhang mit dieser Schärfe des Wassers steht auch die Erscheinung des Einfressens von Löchern von der Fleischseite aus. Es bilden sich Vertiefungen in länglich-runder Form, die bis auf die blanke Narbe durchdringen, welche von der Grösse einer Linse bis zu einer Bohne sich weiter fressen, anfänglich vereinzelt und fortschreitend sich über das ganze Fell verbreiten, so dass dasselbe endlich das Aussehen eines vom Ungeziefer zernagten, bis auf die Narbe aufgezehrten Gefetze annimmt, welches dann haltlos wird und dessen blossgelegte Narbe an allen Stellen leicht durchreisst. Diese Erscheinung kann sich an einer Waare herausbilden, die 2 bis 3 Tage in einem fauligen Brunnenwasser ohne die nöthige Vorsichtsmaassnahme behandelt wird. — Ferner bildet sich auf der Narbe eine Aderung aus, breitere dunkle Furchen in Zügen, die auffallende Aehnlichkeit mit der bekannten Aderung einer Marmortafel haben. Am weissen Leder haben diese Züge ein gelblich-schmutziges Aussehen, am gefärbten dunkel und matt, als ob

1) Sitzungsber. d. Ver. zur Beförderung d. Gewerbfl. 1885 S. 21.

2) Gerber 1884 S. 221 u. 283.

sie mit dem Pinsel mittels eines Auftrags eingeprägt wären. Es sind dies die verkörperten, eingefressenen Niederschläge der im Wasser aufgelösten Fäulnisorganismen. Diese Erscheinung tritt jedoch erst nach längerer, ununterbrochener Ruhe der Waare in solchem Wasser auf, wodurch sich auch die Entstehung bei einigem Nachdenken von selbst erklärt. — Endlich ist es eine auffallende Erscheinung, dass die Waare, statt zu schwellen, wie man annehmen sollte, zurückgeht, d. h. jedoch nicht etwa matt wird, sondern eher fester und dabei dünner wird; es scheint bald eine gewisse Verglasung des die Fasern umhüllenden Schmelzes einzutreten, ähnlich als wenn man sie in eine dünne Salmiaklösung eingelegt haben würde. Die Aussenseiten der Waare fühlen sich dessenungeachtet nicht rauh und spröde an, sondern eher glatter, zarter; aber man findet sofort heraus, dass das Leder zu dünn und zu fest im Kerne ist, dass es daher ungefügig und nicht geöffnet ist. Dies ist auch die Ursache, dass bei den feinen Handschuhfellen keine Farbe eingreifen kann, wenigstens nicht leicht genug und nicht egal eingreifen kann. — Muss ein derartiges Wasser angewendet werden, so darf die Weiche nur in täglich einmal erfrischem Wasser geführt werden und darf unter keinen Umständen alte Weichbrühe angewendet werden, da das faulige Wasser ohnehin schon die Eigenschaften der alten Weichbrühe hat. Die Weichdauer ist ferner auf ein kürzeres Zeitmaass zu beschränken, weil das Erweichen aller Häute und Fellsorten viel rascher in solchem fauligen Wasser von Statten geht. Täglich sind die Felle im Sommer zweimal aufzuschlagen und gleichviel, ob es grosse oder die kleinsten Handschuhfellsorten sind, einzeln und ganz geöffnet einzuwerfen und einzeln unter Wasser zu ziehen, damit sie sich wiederholt und immer wieder von den fauligen Niederschlägen abspülen und letzteren keine Zeit und Ruhe gelassen wird, zum Einätzen in die Hautmasse. Ausserdem können die Felle über Tageszeit alle zwei Stunden mit starken Stangen aufgeschüttelt werden, ebenfalls zwecks des Abspülens. Wenn man sich die Mühe geben will, die kleineren Fellsorten täglich einmal auf der Fleischseite wie auf den Haaren flüchtig mit dem Narbeneisen zu überfahren, so dient dies sehr zur Reinlichkeit und Entfernung des anhaftenden Schmutzes, wie der sich bildenden schlüpfrigen Schleimlösung; es wird dadurch die Sicherheit gegen die drohende Gefahr sehr wesentlich erhöht. — So lange man die Waare im Kalkwasser bearbeiten kann, also beim Haaren und Beschneiden, ist überhaupt keine Gefahr vorhanden; man muss nur tüchtig Kalkbrühe zugeben, mehr wie gewöhnlich; man hat hier höchstens die Wirkung zu gewärtigen, als ob man mit recht alter Aescherbrühe arbeiten würde, denn diese geht aus dem Gemenge des fauligen Wassers selbst mit ganz frischer Aescherbrühe hervor; Gefahr des Pickirens ist indessen hier noch keine zu befürchten. Diese geht erst an, nachdem die Felle nun in das reine, verdorbene Wasser eingehen, das nicht mehr durch den Kalk desinficirt ist. Hier ist nun die fortgesetzte Bewegung, stündliches Umtreiben, täglich mehrmalige Erfrischung des Wassers die hauptsächliche und erste Nothwendigkeit; und dann auch die Eile, mit der man in kürzester Zeit

über alle Arbeiten hinaus zu kommen trachten muss, ist nothwendig; es gehen ja ohnehin auch alle Erweichungs- und Abschlaffungs- wie auch Reinigungs-Processes bei weitem rascher von Statten in dem fauligen Wasser, als dies in dem gesunden der Fall ist. Aber auch ein künstliches Präservativmittel lässt sich bei der ersten Reinigung für Handschuhleder, so lange es sich um die Kalkreinigungsarbeiten handelt, also beim Glätten mit bestem Erfolg anwenden. Es ist dies eine angemessene Zugabe von Soda in das Wasser. Es wird diese sogar an manchen Orten in normalem Betrieb beim Glätten verwendet. Die Felle laufen darin ungemein dick auf, und lässt sich ein solches Fell sehr leicht und vollständig reinigen. Aber es bleibt doch eine gewisse nicht erwünschte Lockerheit zurück, weshalb sich die Anwendung von Soda für gewöhnlich nicht empfiehlt. Hier in unserem Falle ist es aber immer noch besser, stark gelockert als pikirt. Bei den letzten Reinigungsarbeiten, wobei von einer Kalkverseifung keine Rede mehr sein kann, könnte die Anwendung der Soda nur den grossen Schaden anrichten, die Fasern anzugreifen, spröde zu machen und das Leder steif und brüchig zu machen. Hier empfiehlt sich nun, dem Wasser eine Portion frischer Weizenkleie beizumengen, etwa zwei Eimer auf 1000 kleine Lammfelle und entsprechend für grössere Sorten. Das Reinigen wird dadurch wohl etwas erschwert, indem sich die Poren schliessen, aber die Haut wird dadurch conservirt und die Gefahr sehr vermindert, und so thut man wohl, das kleinere Uebel dem grösseren vorzuziehen. — Hundemistbeize darf in unserem Falle durchaus keine Anwendung finden, wenn man des Pikirens nicht sicher gewärtig sein will, denn das ganze faule Wasser selbst ist etwas wie eine Mistbeize. Auch dient die obenerwähnte Sodabeize statt deren. Es handelt sich also, soweit es ein Handschuhleder betrifft, nur noch um die Kleienbeize. Diese nun muss vor Allem ganz süss geführt werden, d. h. es darf keine gebrauchte, saure Beize zur Verwendung kommen; es darf in der Kleienbeize überhaupt keine saure Gährung aufkommen, weil diese der faulen Gährung, die das faulige Wasser fortwährend anstrebt, nur den grössten Vorschub leisten würde. Aus demselben Grunde muss auch die Beizzeit nur eine sehr kurze bleiben, und niemals über Nacht andauern, damit man über Tagzeit fleissig Beobachtung anstellen kann. Das Erheben der Felle über die Oberfläche des Beizwassers ist hier gefährlich und braucht auch hier überhaupt nicht abgewartet zu werden, weil in dem fauligen Wasser selbst schon eine gewisse Lockerung und Erschlaffung der Felle eingetreten ist. Dass die Beize nur auf aussergewöhnlichen niedrigen Temperatur-Graden gehalten bleiben muss, geht schon aus dem ganzen Gange der Behandlungsweise hervor. Durch genaue Beachtung dieser Vorsichtsmaassregeln wird man sich leicht und sicher aus einer wie hier beschriebenen Verlegenheit ohne Schaden hinaus helfen können.

Alaunhaltiges Kochsalz ist nach W. Eitner¹⁾ zum Salzen der Grünhäute nicht zu verwenden.

1) Der Gerber 1885 S. 221.

Nach L. Starck in Mainz (D. R. P. Nr. 32 504) werden die zur Herstellung von Stiefelschäften, Helmen u. dgl. bestimmten Hautstücke vor der Gerbung entsprechend geformt und dann mit den Formen zusammen in bekannter Weise gegerbt.

L. Jellinek in Prag (D. R. P. Nr. 32 510) lässt zur Herstellung einer Beize für Handschuhleder Knochenmehl zunächst mit lauem Wasser mehrmals auswaschen und dann mit einem Zusatze von Weizenmehl, Soda und Wasser 3 Monate lang stehen, während welchen Zeitraumes täglich ein kürzeres Umrühren zu geschehen hat. Die so erhaltene Masse wird an Stelle der Excremente von Hunden, Tauben u. dgl. verwendet.

Nach C. Kästner in Magdeburg (D. R. P. Nr. 32 282) wird die in gewöhnlicher Weise vorbereitete Haut in einer Lösung von Alaun und Kochsalz *alaungar* gegerbt, dann getrocknet und gereckt. Durch das Trocknen muss das Wasser möglichst aus dem Leder entfernt werden. Hierauf wird das Leder in einer Lösung von Gerbstoff in absolutem Alkohol fertig gegerbt, wobei man sich drehbarer Trommeln bedient. Man wäscht dann das Leder im Walkfasse mit warmem Wasser aus, wobei der Alaun und das Kochsalz ausgewaschen werden, tönt durch eine Lösung von Fichtenlohe in Wasser und richtet das Leder in gewöhnlicher Weise zu.

Um die zu gerbenden Häute vollkommen von der Gerbeflüssigkeit durchdringen zu lassen, benutzt die Acme Tanning Company in Pittsburg (*D. R. P. Nr. 33 061) Apparate, in welchen die gespannten Häute abwechselnd der Gerbeflüssigkeit und der Luftleere ausgesetzt werden ¹⁾.

R. Spitta in Brandenburg (*D. R. P. Nr. 27 574) will die Felle in Gruben aufhängen, in welchen die Gerbbrühe durch eine eingesetzte Pumpe in Bewegung erhalten wird. — Der Gerbapparat von F. Chailly in Paris (*D. R. P. Nr. 27 976) besteht in einem Bottich, in welchem sich auf der kreisförmigen Bahn zwei die Häute aufnehmende Trommeln umwälzen, deren Wandungen mit Löchern versehen und im Innern mit Pflöcken besetzt sind.

E. de Solminihac in Henant (D. R. P. Nr. 31 092) will die Centrifugalkraft für Gerbereizwecke verwenden. Die Häute werden an dem Umfange einer durchbrochenen Trommel befestigt, dann wird die Trommel in schnelle Drehung gesetzt und Gerbflüssigkeit durch die hohle Achse in feinen Strahlen in die Trommel geleitet. Die Flüssigkeit dringt durch die Einwirkung der Centrifugalkraft in die Poren der Häute ein und bewirkt eine schnelle Gerbung. Der Trommelmantel besteht entweder aus Stäben oder Metallgeflecht oder aus gelochten Blechen. Die Häute werden um die Trommel herumgelegt, darüber kommt ein Metallgeflecht, das an der Trommel befestigt wird.

L. Gaulard in London (*D. R. P. Nr. 27 273) empfiehlt ein Gerb-

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 259 S. *458.

verfahren unter Mitwirkung des elektrischen Stromes, und zwar in der Weise, dass in der ersten Periode durch Wasserstoff in statu nascendi die stickstoffhaltigen Substanzen der Häute zersetzt und in dem zweiten Theil des Processes durch Sauerstoff die Gerbstoffe oxydirt und in den Hautzellen niedergeschlagen werden sollen (?).

Das Walkfass von H. Grothe in Berlin (*D. R. P. Nr. 31 440) enthält ein Dampfrohr, welches an einer der senkrechten Wände des Fasscylinders befestigt und durch ein Gitter so geschützt ist, dass die Beschickung des Fassraumes mit den heissen Röhren nicht in Berührung treten kann. — Bei einem zweiten Walkfass ist ein Dampfrohr innen an dem feststehenden oder drehbaren Gehäusemantel befestigt, während die Beschickung in einer sich vom Mantel unabhängig drehenden Trommel durch die den Mantel derselben bildenden Gitterstäbe von der Berührung mit den heissen Röhren abgehalten wird.

W. Eitner¹⁾ beschreibt die Herstellung von Maschinenriemenleder.

Um Häute schnell zu trocknen, werden dieselben in der von Jul. Jäger in Ober-Burnhaupt, Elsass (*D. R. P. Nr. 30 738) angegebenen Trockenkammer in etwas von der radialen abweichenden Richtung um einen stehenden, schnell umlaufenden Flügel an eisernen Ringen aufgehängt und wird die am Boden durch eine Oeffnung um die Flügelwelle zutretende erwärmte Luft von den Flügeln kräftig nach aussen zwischen den Häuten hindurch getrieben. Die feucht gewordene Luft soll durch bis nahe an den Boden der Kammer reichende Kanäle wieder austreten. In einer solchen Kammer soll es möglich sein, Häute in 20 bis 30 Stunden trocknen zu können.

W. J. Gale (Engl. P. 1884 Nr. 4826) will Leder dadurch dauerhaft machen, dass er dasselbe einweicht und dann Ammoniakgas darauf einwirken lässt.

Bardy²⁾ empfiehlt zum Wasserdichtmachen von Leder u. dgl. sogen. Caoutchoutine, gibt aber die Zusammensetzung derselben nicht an.

W. S. A. Donald³⁾ glaubt die Chromgerbung sei beachtenswerth (vgl. J. 1881. 961).

Zur Concessionirung von Leimfabriken. Die Firma Zimmermann und Schenk hatte im August 1882 die Concession zum Betriebe einer Gelatinefabrik in Bergnassau-Scheuern bei Nassau erhalten. Die Fabrik entwickelte sich im J. 1883 zu einer chemischen Fabrik, welche im Wesentlichen die Herstellung von Leim verfolgte, und kam im August 1884 um Erweiterung der Concession auf Leimfabrikation und Aufarbeitung der Nebenprodukte zu künstlichem Dünger ein. Hiergegen erhob die Actiengesellschaft „Bad-Nassau“ und

1) Der Gerber 1885 S. 62.

2) Bullet. Soc. d'Encouragem. 12 S. 349.

3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 615.

einige Interessenten Einsprache; die nachgesuchte Concession wurde jedoch unter üblichen Beschränkungen im April 1885 von der Regierung ertheilt, nachdem zwei von derselben entsendete Sachverständige die bereits bestehende Anlage begutachtet und deren Concessionirung befürwortet hatten. Gegen diesen Beschluss wendete sich die Actiengesellschaft „Bad-Nassau“ mit Recurs an das Ministerium für Handel und Gewerbe und dieses entschied dahin, „dass der angefochtene Bescheid aufzuheben und der Antrag der Fabrikbesitzer Dr. Zimmermann und Dr. Schenk zu Nassau auf Ausdehnung der ihnen unter dem 31. August 1882 ertheilten Concession auf die Fabrikation von Leim abzulehnen sei“. Zur Begründung dieser Entscheidung führt das Ministerium an, „dass die Eigenart der Leimfabrikation es bedinge, dass selbst bei den sorgfältigsten Vorkehrungen die Entwicklung putrider Gerüche nicht zu vermeiden sei“.

Die Verfälschung des arabischen Gummis mit Dextrin lässt sich nach H. Hager¹⁾ durch cyanidirtes Ferrichlorid nachweisen. Dasselbe wird hergestellt aus 15 Tropfen Eisenchloridlösung (1,280 sp. G.), 15 Tropfen einer bei mittlerer Temperatur gesättigten Kaliumferricyanidlösung und 60 Kubikcentim. destillirtem Wasser, welchem man zuvor 5 Tropfen verdünnter Salzsäure (1,061 spec. Gew.) zumischt. Diese Mischung ist vor Luft und Licht geschützt sorgsam aufzubewahren, conservirt sich aber kaum über 15 Tage hinaus. 6 Kubikcentim. der 20proc. Gummilösung werden mit 3 Kubikcentim. des cyanidirten Ferrichlorids versetzt und gemischt. Es entsteht bei reinem Gummi im Verlaufe zweier Minuten eine klare gelbe dicklich fließende Mischung. Wäre dieselbe nicht klar, so deutet dieser Umstand auf eine Verfälschung hin. Bei reinem Gummi hält sich das Gelb der Mischung etwa 8 bis 10 Stunden, bei Gegenwart von Kohlehydraten tritt ziemlich bald oder im Verlaufe einer Stunde Wandelung der gelben Farbe ein, und nach 2 bis 3 Stunden ist die Mischung blau oder dunkelfarbig. Im letzteren Falle verdünnt man mit Wasser, um das Blau lichter zu machen. Das dunkle Blau lässt einen Gehalt von 40 bis 50 Proc. Kohlehydrat annehmen. Nach Verlauf von 10 Stunden tritt auch bei reinem Gummi Blaufärbung ein.

Da in Folge der afrikanischen Unruhen die Preise für Gummi arabicum sehr gestiegen sind, so versuchte R. Kayser²⁾ folgende Herstellung von Caseinkitt: Man bereitet sich Casein durch Erhitzen von Milch mit etwas Weinsteinsäure, wobei sich ersteres bekanntlich ausscheidet. Man kann, besonders wenn man grössere Mengen in Arbeit nehmen will, auch die gewöhnlich geronnene, entsahnte Milch, wie bei der Käsebereitung üblich, behandeln. Das erhaltene Casein überschüttet man noch in feuchtem Zustande mit einer Lösung von 6 Th. Borax in 100 Th. Wasser und erwärmt gelind unter Umrühren, wobei das Casein

1) Pharm. Centralh. 1885 S. 388.

2) Mittheil. des bayer. Gewerbemus. 1885 S. 36.

in Lösung geht. Von der Boraxlösung setzt man eine solche Menge zu, dass nur geringe Mengen Casein ungelöst zurückbleiben. Die so erhaltene klare Flüssigkeit besitzt ein sehr grosses Klebvermögen, ist billig und haltbar und überall an Stelle des arabischen Gummi verwendbar, wo letzteres nicht durch Dextrin ersetzt werden kann (vgl. J. 1856. 376).

Ein- und Ausfuhr im Deutschen Zollgebiete von Gerbestoffen, sowie Rohstoffen und Fabrikaten der Lederindustrie im Jahre 1884 in je 100 Kilogramm.

Waarengattung	Einfuhr in den freien Verkehr	Ausfuhr aus dem freien Verkehr
Holzborke und Gerberlohe	656 797	48 819
Galläpfel und Knopperrn, auch gemahlen	38 032	677
Catechu	60 434	9 010
Dividivi	14 213	358
Sumach, gemahlen und ungemahlen	55 585	3 680
Andere Gerbematerialien und Gerbstoffextracte	106 725	9 773
Rohe Rindshäute, grüne	20 069	8 711
Desgl., gesalzene, gekalkte, trockene	422 443	70 513
Rohe Kalbfelle	69 704	50 067
Enthaarte Schaffelle, nicht weiter bearbeitet	2 843	444
Rohe Rosshäute	59 111	4 615
Andere Häute und Felle zur Lederbereitung	9 208	4 436
Rohe behaarte Schaf-, Lamm- und Ziegenfelle	83 898	24 277
Rohe Hasen- und Kaninchenfelle	9 814	3 798
Rohe, frische und getrocknete Seehund- und Robbenfelle	166	48
Felle zur Pelzwerkbereitung	22 322	17 784
Häute und Felle, unvollständig deklarirt	—	2
Halbgare, sowie bereits gegerbte, nicht weiter zu- gerichtete Ziegen- und Schaffelle	25 258	896
Leder aller Art, ausser Sohlleder, Handschuh- leder u. dgl.	23 732	36 549
Sohlleder	14 207	9 222
Brüsseler und dänisches Handschuhleder; Korduan	4 759	24 866
Leder, unvollständig deklarirt	—	163
Grobe Waaren aus ungefärbtem Leder	3 763	13 438
Feine Lederwaaren	4 447	48 154
Lederne Handschuhe	578	2 571

Abfallverwerthung, Dünger, Desinfection.

Einen Apparat zum Abdampfen von Abfalllaugen beschreiben Lutteroth und Comp. in Hamburg (*D. R. P. Nr. 30 724).

Um Blut in Dünger zu verwandeln, empfiehlt A. Müller¹⁾ dasselbe mit Torfmull und Kalk zu mischen. Eine Mischung von 250 Grm. Blut und 58 Grm. Torfmull war fast geruchlos und trocknete in dünnen

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 32 S. 302.

Lagen schnell an freier Luft; während 5 Tagen betrug der Wasserverlust 71 Proc. des Blutgewichtes. Eine gleiche Menge, nämlich 250 Grm., frisches Blut wurden mit 50 Grm. gemahlenem Aetzkalk zusammengerührt und die dickbreiige Masse mit 32 Grm. Torfmull aufgetrocknet. Das geruchlose Gemisch trocknete leicht an der Luft; in 5 Tagen verdunsteten 66 Proc. Wasser des Blutzusatzes.

V. Deschiens¹⁾ empfiehlt das Blut des Schlachthauses zu La Vilette auf Blutalbumin, den Blutkuchen mit Schwefelsäure desinficirt auf Dünger zu verarbeiten.

Nach Versuchen von M. Jarius²⁾ sind die Salze, welche in den gebräuchlichen künstlichen Düngemitteln enthalten sind, schon dadurch nützlich, dass sie die Keimung des Samenkornes wesentlich begünstigen. Die verwendeten Düngesalze werden stets eine günstige Wirkung äussern, wenn nur vermieden wird, dass die Samen mit den ausgestreuten Salzen in unmittelbare Berührung kommen, da dann leicht eine starke Lösung entsteht und diese die Samen in der Keimkraft schädigt. Deshalb sind die Salze nach dem Ausstreuen zunächst mit dem Boden durch Eggen zu mischen und alsdann erst die Samen auszusäen.

Nach Versuchen von O. Kellner³⁾ ist der häufig für Desinfectionszwecke verwendete Eisenvitriol zu den mittelbaren Düngemitteln zu zählen, welche auf die im Boden vorhandenen Nährstoffe auflösend und vertheilend wirken. Die Ansicht, nach welcher die Kulturpflanzen in einem an leicht löslichen Eisenoxydulverbindungen reichen Boden benachtheiligt werden, bleibt nichts desto weniger zu Recht bestehen. Obwohl selbst nicht unmittelbar schädlich, verdanken jene Verbindungen ihre Entstehung ihrem Mangel an Sauerstoff in Humus haltigem Boden und sind somit die ständigen Begleiter von saurem Humus; der letztere vielleicht, mit grösserer Wahrscheinlichkeit aber der Sauerstoffmangel ist es, welcher eine gute Entwicklung der Kulturpflanzen benachtheiligt. Das Vorkommen leicht löslicher Eisenoxydulverbindungen ist somit als ein Zeichen der ungenügenden Durchlüftung des Ackerbodens aufzufassen und ihr Nachweis durch die Analyse bleibt nach wie vor werthvoll; jedoch sind dieselben nicht mehr als unmittelbar schädlich aufzufassen.

Nach Versuchen von Holdfleiss⁴⁾ verlor Stallmist beim halbjährigen Lagern fast 24 Proc. des Gesamtstickstoffes. Dieser erhebliche Verlust wurde vollständig vermieden, wenn der Dünger sorgfältig mit Kainit vermischt war. War der Dünger mit Superphosphatgyps gemischt, so zeigte sich sogar eine geringe Zunahme an Stickstoff, in Folge Aufnahme von Ammoniak aus der Atmosphäre. Auch durch Bedecken mit

1) Génie civ. 7 S. 165.

2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 32 S. 161.

3) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 32 S. 365.

4) Hannov. land- u. forstwirthschaftl. Zeit. 1885 S. 888.

Erde wurde der Zweck der Stickstoffhaltung fast völlig erreicht (vgl. J. 1884. 1222).

Der oft zur Stallstreu verwendete Adlerfarn enthielt nach R. Hornberger¹⁾ an Dungstoffen 0,13 Proc. Kali, 0,12 Proc. Phosphorsäure und 0,7 Proc. Stickstoff. Rechnet man 1 Kilogrm. Stickstoff zu 1 M., 1 Kilogrm. Phosphorsäure zu 40 Pf. und 1 Kilogrm. Kali zu 20 Pf., so ergeben sich für 100 Kilogrm. Adlerfarnstreu kaum 80 Pf. an Düngerwerth.

Bei der Verarbeitung menschlicher Fäcalien wird nach C. H. Schneider in Freiburg (D. R. P. Nr. 32 890) das Absetzen der festen Stoffe unterstützt durch die Ausfällung der in der Fäcalflüssigkeit enthaltenen Phosphorsäure mittels irgend eines passenden Kalksalzes, z. B. Chlorcalcium, wobei sämtliche flüchtige Ammoniakverbindungen zerstört und in gebundene übergeführt werden. Bei älteren Fäcalien erhält man auf diese Weise eine ziemlich reine, zumal von schleimigen Stoffen befreite, helle Ammoniakflüssigkeit, die sich von dem am Boden befindlichen Phosphatniederschlag scharf abtrennt. Bei noch frischen Fäcalien ist, wenn nach dem Ausfällen der Phosphorsäure die Flüssigkeit noch zu schleimig ist, eine Reinigung mittels eines Klärmittels, z. B. schwefelsaurer Thonerde, zweckmässig. Diese Nachklärung kann, um den Phosphatniederschlag nicht mit Nichtdüngungsstoffen zu verdünnen, in besonderen Gefässen vorgenommen werden, in welche die nach dem Ausfällen der Phosphorsäure enthaltene Flüssigkeit zuvor abgezogen worden ist. Die erhaltene Ammoniakflüssigkeit wird unter Zusatz von Aetzkalk auf Rohsalmiak abdestillirt.

A. Engle (*D. R. P. Nr. 33 811) will die Aborte in den Häusern unmittelbar mit Verdampf- und Destillirapparaten verbinden zur sofortigen Verarbeitung der Fäcalien. (Unausführbar.)

Nach R. Warrington²⁾ wird die Nitrification durch Gyps im Boden sehr begünstigt.

Berthelot³⁾ und H. Joulie⁴⁾ zeigen, dass der Erdboden atmosphärischen Stickstoff aufnimmt und zwar soll diese Stickstoffbindung durch Mikroorganismen veranlasst werden.

Nach Versuchen von R. Heinrich⁵⁾ können die Ammoniakmengen, welche die Ackerböden durch direkte Absorption aus der Atmosphäre sich aneignen, den durch Regenwasser zugeführten Stickstoffmengen gegenüber, verhältnissmässig sehr beträchtlich sein, d. h. jährlich bis 30 Kilogrm. Ammoniakstickstoff auf 1 Hektar. — Die Fähigkeit der Salzsäure (und wahrscheinlich auch der Bodenarten) Ammoniak aus der Luft zu absorbiren, ist im Laufe eines Jahres nicht die gleiche; die Absorption erfolgt reichlich in der warmen Jahreszeit, gering in der kalten,

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 32 S. 372.

2) Journ. Chem. Soc. 1885 S. 758.

3) Compt. rend. 101 S. 775.

4) Compt. rend. 101 S. 1008.

5) Forschungen auf d. Gebiete d. Agrikulturphys. 4 Heft 5.

offenbar deshalb, weil der Ammoniakgehalt der Luft in den verschiedenen Jahreszeiten ein entsprechend verschiedener ist. — Die von Schlösing gefundenen Zahlen für Absorptionsgrössen der Bodenarten für Ammoniak sind deshalb zu gross, weil die bezüglichen Versuche Schlösing's nur in der warmen Jahreszeit wenige Wochen hindurch ausgeführt wurden.

Nach F. L. Harris in Baltimore (D. R. P. Nr. 30 748) werden thierische Abfälle wie Hufe, Hörner, Haare u. s. w. in einem luftdicht geschlossenen Gefäss mit Wasser bei 120° und darüber behandelt. Mit der erhaltenen stickstoffhaltigen Flüssigkeit werden Phosphate, mineralische und phosphatische Guano, Austern und andere Seemuscheln in einem ebensolchen Gefäss bei 120° oder darüber gekocht, wodurch dieselben leicht bröcklig werden und getrocknet und zerkleinert einen stickstoffhaltigen Phosphatdünger geben.

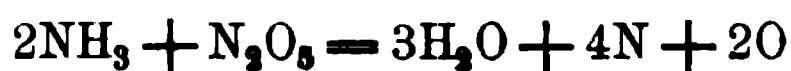
Zur Herstellung eines Düngmittels wird nach A. v. Tümp-ling in Sacka (D. R. P. Nr. 31 742) in einer mit gut schliessendem Deckel versehenen Grube ein Gemenge von gedämpftem Knochenmehl und Kainit bzw. Karnallit mit dem aus den Viehställen abgesaugten Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak und in einer zweiten Grube Schlempekohle mit der aus dem Gährraum der Brennereien abgeführten Kohlensäure behandelt. Nach längerer Zeit werden die erhaltenen und mit einander vermischten Produkte aus beiden Gruben unter erhöhtem Druck gedämpft.

E. Salkowski¹⁾ untersuchte den während 48 Stunden gesammelten Harn eines Pferdes, welches täglich 2 Kilogr. Hafer, 2 Kilogr. Heu und 1 Kilogr. Weizenkleie neben Häckselstroh erhielt. Der neutral reagirende Harn hatte ein spec. Gew. von 1,046 und enthielt Krystalle von Calciumoxalat. Die Ausscheidung betrug in Gramm:

	Für 100 Kubikcentim. Harn	24stündige Menge
Trockenrückstand	12,08	248,2
Wasser	87,92	1806,8
Organische Substanzen	9,638	198,1
Unorganische „	2,442	50,2
Gesamt-Stickstoff	3,092	65,3
Ammoniak	0,018	0,4
Hippursäure	0,759	15,6
Phenol	0,119	2,4
Gesamt-Schwefelsäure (SO ₃)	0,472	10,3
Gesamt-Phosphorsäure (P ₂ O ₅)	0,011	0,2
Kalk (CaO)	0,278	5,7
Chlor	0,801	16,5
Schwefel als Schwefelsäure	0,189	4,1
Gesamt-Schwefel	0,251	5,3

1) Zeitschrift f. physiol. Chemie 9 S. 241.

Bei der Bestimmung des Stickstoffes in salpeterhaltigen Düngern setzt sich nach O. Reitmair¹⁾ beim Erhitzen mit Natronkalk (Will-Varrntrap) sowie mit überschüssigen Mengen concentrirter Schwefelsäure (Kjeldahl S. 925) NH_3 und N_2O_5 in der Weise um, dass freier Stickstoff entsteht, wenn organische Substanzen nicht oder nur in geringer Menge vorhanden sind. Meist nimmt der Stickstoff der Salpetersäure ein Aequivalent Ammoniakstickstoff mit, was der Gleichung



entsprechen würde. — Sind organische Substanzen zugegen, so wird je nach ihrer Menge und Beschaffenheit eine verschiedene Menge Salpetersäure zu Ammoniak reducirt. Diese Reduction kann bei Anwendung von Schwefelsäure ganz vermieden werden und zwar: Je verdünnter die Schwefelsäure (also je geringer ihr Lösungsvermögen für Nitrose), je geringer ihr Ueberschuss und je langsamer das Erhitzen steigt, desto vollständiger ist das Austreiben der Salpetersäure ohne Reduction. Ferner, je schneller die gebildeten Gase dem Bereich der sich fortwährend concentrirenden Schwefelsäure entzogen sind (also bei grosser Oberfläche und gutem Luftzuge), desto weniger ist eine Absorption der Nitrose und Reduction derselben zu befürchten. — Aus diesen letzten Beobachtungen ergab sich die Ausführung des folgenden Verfahrens:

1 Grm. der feingepulverten Probe wird in einem flachen Stanniolschälchen mit 3 Kubikcentim. 50proc. Schwefelsäure übergossen, mit einem ganz kurzen Glasstäbchen umgerührt und im Trockenschrank 3 bis 4 Stunden bei 60 bis 80° stehen gelassen; sodann erhöht man die Temperatur 1 Stunde lang auf 120 bis 130° und hat nun im Schälchen eine feuchte Masse, aus welcher die Salpetersäure vollständig entfernt ist. Arbeitet man nach Kjeldahl, so bringt man nun das Schälchen in das Aufschliesskölbchen, übergiesst mit Schwefelsäure und erhitzt über dem Bunsenbrenner unter sanftem Hin- und Herschwenken bis eine starke Selbsterhitzung stattfindet, wobei das Zinn oxydirt und die Schwefelsäure zu SO_2 , Schwefel und SH_2 reducirt wird. Man gibt dabei dem Kölbchen eine kreisende Bewegung, um Verspritzen zu verhindern, und setzt es zur vollständigen Aufschliessung auf's Drahtnetz. Die nachfolgende Destillation erfolgt ruhig und ohne irgend welche Unbequemlichkeiten zu veranlassen. — Arbeitet man nach Will-Varrntrap, so schüttet man in das Stanniolschälchen nach Austreibung der Salpetersäure ein pulveriges Gemisch von Gyps und Marmor, rührt mit einem Glasstäbchen gut durcheinander und hat nach kurzer Zeit eine harte Masse, welche leicht herauszulösen oder herauszukratzen ist und gepulvert zur Verbrennung dient. Man braucht nur das Stanniolschälchen noch mit Natronkalk zu bestreuen, zusammenzubiegen und in das eiserne Verbrennungsschiffchen bez. in das Glasrohr zu schieben; ebenso bringt man das Glasstäbchen dazu, wenn man nicht vorzieht, es

1) Repert. f. analyt. Chemie 1885 S. 262.

mit einem Schnitzelchen Filtrirpapier abzuwischen und dieses mit zu verbrennen. Man findet auf diese Weise den Gehalt der Untersuchungsprobe an organischem und Ammoniakstickstoff. — Die Untersuchungsprobe muss feingepulvert sein, weil bei Gegenwart grösserer Salpeterkryställchen ein Reactionscentrum sich bilden kann, Selbsterhitzung stattfindet, Masse verspritzt oder sogar das Stanniolschälchen angefressen wird. Aus demselben Grunde ist es gut, die Probesubstanz nach dem Uebergiessen mit Schwefelsäure durch sorgfältiges Umrühren mittels eines kleinen Glasstäbchens mit der Schwefelsäure gut zu mischen. Die Concentration der anzuwendenden Schwefelsäure soll 50 Proc. H_2SO_4 betragen, bei verdünnterer Säure ist die Einwirkung zu langsam und bei concentrirterer, wenn leicht reducirbare organische Substanzen vorhanden, zu heftig. 0,7 Kubikcentim dieser Säure reichen hin, um 1 Grm. Kalisalpeter zu zersetzen; man hat also bei Anwendung von 3 Kubikcentim. genügenden Ueberschuss, und die Flüssigkeitsschicht ist nur 1 Millim. hoch, was ein rasches Entweichen der nitrösen Dämpfe zur Folge hat. — Für Dünger, welche bei Gegenwart organischer Substanzen nur ungefähr 0,5 Proc. Salpeter-Stickstoff enthalten (Perugano), genügt es, nach Kjeldahl zu arbeiten und der zum Aufschliessen dienenden Schwefelsäure 0,5 Proc. Oel zuzusetzen. Hierdurch findet eine fortwährende, langsame Entwicklung von Schwefligsäure statt, welche die geringen Mengen des vorhandenen Salpeter-Stickstoffs vollständig zu Ammoniak zu reduciren vermag, und stimmen die auf diese Weise erhaltenen Resultate mit Methode Dumas überein. Für Substanzen, welche 1 Proc. oder mehr Salpeterstickstoff enthalten, kann das Aufschliessen mit ölhaltiger Schwefelsäure nicht angewendet werden.

Der Verein deutscher Düngerefabrikanten erwählte in seiner Generalversammlung zu Hamburg im J. 1883 eine Commission von Chemikern, um Vorschläge für einheitliche Bestimmungsmethoden des Stickstoffs auszuarbeiten. In Kürze wiederholt umfassen die Commissionsvorschläge folgende Punkte: 1. Schwefelsaures Ammoniak. Das Ammoniak wird durch Erhitzen mit gebrannter Magnesia (nicht Natronlauge) abdestillirt; — 2. organischer Stickstoff z. B. Blut, Hornmehl u. dgl. — Die Bestimmung geschieht durch Verbrennen mit Natronkalk in einer 41 Centim. langen Glasröhre; die Mischung von Substanz und Natronkalk darf nur eine Länge von 8 bis 10 Centim. einnehmen. — Eiserne Verbrennungsröhren können nur unter der von P. Wagner angegebenen Anwendung von Einsatzröhren und Verbrennen im Wasserstoffstrom empfohlen werden. — Die Methode von Kjeldahl ist empfehlenswerth und eignet sich besonders, wenn grössere Mengen von Stickstoffbestimmungen auszuführen sind. — 3. Stickstoff in Form von Salpetersäure. — Chilisalpeter: a) Bestimmung aus der Differenz: man bestimmt die Feuchtigkeit durch Trocknen bei 120° , den Gehalt an Kochsalz durch Titriren mit Zehntelnormal-Silberlösung, den Inhalt an schwefelsaurem Natron und unlöslichem Rückstand gewichtsanalytisch; aus der Differenz ergibt sich der Gehalt an salpetersaurem Natron;

b) Austreiben der Salpetersäure durch Glühen mit Kieselsäure, bez. saurem chromsaurem Kali und Bestimmung derselben aus dem Gewichtsverlust; c) Reduction der Salpetersäure in stark alkalischer Lösung durch Zinkstaub und Eisenfeile zu Ammoniak und Abdestilliren derselben (Methode von Siewert); d) Reduction der Salpetersäure durch salzsaure Eisenchlorürlösung und Berechnung des Stickstoffes aus dem sich ergebenden Gasvolumen von Stickoxyd (Methode von Schlösing-Grandeau). — 4. Stickstoff in Form von Ammoniak und organischem Stickstoff wird stets durch Verbrennen mit Natronkalk in einer 34 Centim. langen Verbrennungsröhre bestimmt; ebenso in Ammoniak-Superphosphaten. — 5. Stickstoff in Form von Ammoniak und Salpetersäure. Das Ammoniak wird mit Magnesia abdestillirt, im Rückstand die Salpetersäure durch Zinkstaub, Eisenfeile und Natronlauge zu Ammoniak reducirt und letzteres ebenfalls abdestillirt, — oder in einer Probe wird Ammoniak wie angegeben bestimmt und in einer zweiten die Salpetersäure nach der Methode von Schlösing-Grandeau. 6. Organischer Stickstoff bei Gegenwart von kleinen Mengen von Salpetersäure (wie im Peru-Guano). Für diese Fälle empfiehlt sich am besten die Methode von Ruffle, nach welcher die Substanz in gewohnter Weise mit Natronkalk, aber unter Zusatz von entwässertem unterschwefligsaurem Natron, Schwefel und Holzkohle verbrannt wird. Uebersteigt der Gehalt an Stickstoff in Form von Salpetersäure 0,5 Proc., so kann die Untersuchung nur nach der Methode von Dumas ausgeführt werden ¹⁾).

E. v. Eckenbrecher ²⁾ berichtet über Düngungsversuche. Darnach ist der Stickstoff im Rohguano für die Pflanzen so gut wie gar nicht nutzbar und hat deshalb keinen Werth, er vermag, wie aus den Zahlen ersichtlich, den Ertrag nur um ein sehr Geringes zu steigern. Der Stickstoff in Form von Blutmehl, Knochenmehl und Hornmehl übt im Allgemeinen auf den Ertrag eine gleich günstige Wirkung aus, der die des schwefelsauren Ammoniaks nicht viel nachsteht, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass namentlich beim Hornmehl und Knochenmehl die Reife nicht unerheblich verzögert wird, wie dies auch Albert bei seinen Versuchen gefunden hat. — Ganz ausserordentlich günstig wirkt die Anwendung von Trimethylamin, sie ist der des schwefelsauren Ammoniaks gleichwerthig zu nennen. Dies ist besonders von Werth, da das Trimethylamin in neuerer Zeit in grossen Mengen bei der Melassespiritusfabrikation als Abfallprodukt gewonnen wird.

J. E. Stafford und J. T. Pearson in Burnley, England (*D. R. P. Nr. 32 092) empfehlen zum Verbrennen von pflanzlichen und thierischen Abfallstoffen, Strassenkehricht u. dgl. einen durch zwei Roste *a* und *b* (Fig. 330 S. 1188) in drei Abtheilungen *A*, *B* und *C*

1) Vgl. Chem. Industrie 1884 S. 183.

2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 31 S. 166.

zerlegten Ofen. Das Gewölbe eines jeden der hinter einander angeordneten Oefen ist mit einer Verkleidung *e* versehen und der dadurch gebildete Hohlraum durch einen Ring *f* in zwei Kanäle *g* und *h* getheilt. Die zu verbrennenden Stoffe werden durch die Thür *F*, das Heizmaterial durch die Thür *r* eingebracht. Die Feuergase werden, nachdem sie den

Fig. 330.

Unrath durchstrichen haben, in Folge des durch die Oeffnungen *i* und *j* entstehenden Zuges in den ringförmigen Raum *g* geführt, wo sie durch eine Scheidewand *k* in zwei Ströme zerlegt werden, welche in entgegengesetzten Richtungen von *k* aus nach dem anderen Ende des Ofens streichen, wo sie sich wieder vereinigen, um durch einen Schlitz oder eine Oeffnung in dem Ringe *f* nach oben zu gehen und sich über die Fläche der Verklei-

dung *e* zu vertheilen. Die Gase gehen dann durch den Kanal *m* nach unten und mischen sich mit den im zweiten Ofen eben entwickelten Gasen, so dass die überschüssige, abziehende Wärme möglichst ausgenutzt wird. Durch Schlitz *n* kann eine besonders lebhafte Luftzuführung zur Unterstützung der Verbrennung und Kühlung der Roste erzielt werden, von denen die Schlacken durch die Thür *o* abgeräumt werden.

Hajnis¹⁾ ist der Ansicht, dass die Frage der Flussverunreinigungen sich nicht mit einer einfachen mathematischen Schablone abthun lässt. Die Einfluss habenden Umstände sind so zahlreich und mannigfaltig, dass sie in den einzelnen gegebenen Fällen erwogen werden müssen, und Aufgabe der allgemeinen Untersuchung kann es nur sein, den Einfluss der einzelnen Umstände möglichst genau zu studiren und die Ergebnisse möglichst scharf, etwa in mathematischer Form (wo es zulässig) auszudrücken. Das Gesamtergebniss muss dann aus diesen Einzelwirkungen in jedem Falle besonders bestimmt werden. Natürlich genügt es nicht, bloss die chemische Seite der Frage zu studiren. Höchst wichtig sind Aufschlüsse über das organische Leben in den fliessenden Wassern — und zwar sowohl das mikroskopische, als das Leben der höheren Pflanzen und Thiere — und die Wechselwirkungen zwischen diesem Leben und den Verunreinigungen des Wassers. Schliesslich sind diese Studien nicht auf das Wasser zu beschränken, sondern auch auf den sich absetzenden Schlamm auszudehnen, welcher — wie an den Ufern der Themse und an der Seine unter Paris — einen nicht geringen Antheil an dem hygienischen Werthe eines Wasserlaufes hat. So lange über alle einzelnen Vorgänge in verunreinigtem Wasser nicht eine grosse Menge wohlgesichteten Materiales vorhanden ist, wird die Frage der

1) Dingl. polyt. Journ. 254 S. *1.

Flussverunreinigung eine unerledigte bleiben, da bei mangelnden Unterlagen natürlich ein zutreffender Schluss unmöglich ist.

W. N. Hartley bestätigt in einem Vortrage in der Society of Arts die Selbstreinigung der Flüsse (vgl. J. 1884. 1225).

A. Frank besprach auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Strassburg (Sept. 1885) die Vorzüge der Schwemmcanalisation in mittleren Städten. Frank überzeugte sich, dass selbst völlig undurchlässige Gruben durch Entwicklung gewaltiger Mengen stinkender Gase schädlich sind ¹⁾. Alle Abfuhrsysteme einschliesslich Liernur's stellten sich für Charlottenburg erheblich theurer als die musterhafte Canalisation Berlins (vgl. J. 1882. 1056). Diese Gründe waren so zwingend, dass auch die früheren eifrigsten Vertheidiger des Abfuhrsystems die Schwemmcanalisation als das für die gegebenen Verhältnisse einzig richtige anerkannten und die städt. Behörden wie die Bürgerschaft nach nahezu dreijährigen Verhandlungen schliesslich das Schwemmsystem einstimmig annahmen. Die Beschaffung ausreichender Rieselflächen erledigte sich durch die zahlreich einlaufenden Angebote grosser, geeigneter Landflächen, welche der Stadtbehörde zugingen. Bei der steigenden Beachtung- und Anerkennung, welche jetzt die Landwirthe der Umgegend von Berlin den auf den Rieselfeldern erzielten Ernteresultaten widmen, wäre vielleicht schon durch Verträge mit einzelnen Gütern eine Unterbringung der Spüljauchen zu bewirken gewesen. Man zog es jedoch vor, auch in dieser Beziehung unabhängig zu bleiben. Mehrfach gingen den Stadtbehörden auch noch Offerten zu, die gesammte Spüljauche auf chemischem Wege so weit zu reinigen, dass sie hernach dem Flusslaufe zugeführt werden könne; man musste aber ein näheres Eingehen auf diese Vorschläge unterlassen, weil Erfahrungen über deren Durchführbarkeit in dem grossen, hier erforderlichen Maassstabe nicht beigebracht wurden. Solche auf Fällung und Klärung der Spüljauchen gerichteten Verfahren sind bei ausreichend vorhandenen und geeigneten Rieselflächen nie concurrenzfähig, wo aber die Beschaffung von Rieselfeldern auf nahezu unüberwindliche Schwierigkeiten stösst, verdient die Klärung der Spüljauchen als Aushülfsmittel Beachtung.

Kiepert ²⁾ berichtet über günstige Erfahrungen mit der landwirthschaftlichen Verwerthung der Berliner Spüljauche.

Die Reinigung und Entwässerung von Paris ist sehr mangelhaft, so dass die „odeurs de Paris“ fortwährend in den Zeitschriften besprochen werden ³⁾.

Die Reinigung Londons und die Reinhaltung der Themse werden eifrig erörtert ⁴⁾. Eine im J. 1882 ernannte königl.

1) Vgl. Ferd. Fischer: Verwerthung der städtischen Abfallstoffe (Braunschweig, Vieweg) S. 22.

2) Nachrichten a. d. Klub der Landwirthe zu Berlin 1885 S. 1189.

3) Revue industr. 1885 S. 357.

4) Engineering 40 S. *181; Engineer 60 S. 286 u. 319.

Commission kommt zu folgenden Schlüssen: 1. In unserer Ansicht über die Uebelstände, welche in unserem ersten Bericht beschrieben sind, nach welchem von dem hauptstädtischen Bauamt die Abwässer in die Themse geleitet werden, sind wir sehr bestärkt worden, so dass diese Uebelstände schnelle Abhilfe gebieterisch verlangen. — 2. Es ist weder nothwendig, noch zu rechtfertigen, dass die Abwässer der Hauptstadt in ungereinigtem Zustande in irgend einen Theil der Themse geleitet werden. — 3. Es sollte ein Verfahren der Reinigung durch Ablagerung oder Niederschlagen in Anwendung gebracht werden, um die festen Bestandtheile der Abwässer von den flüssigen Bestandtheilen zu trennen. — 4. Ein solches Verfahren könnte bequem und schnell an den beiden gegenwärtigen Hauptkanalausmündungen in Anwendung gebracht werden. — 5. Die feste als Schlamm sich ablagernde Masse kann zum Auffüllen niedrig gelegener Ländereien verwendet oder verbrannt oder in die Erde vergraben oder in das Meer versenkt werden. — 6. Das ganze Reinigungsverfahren einschliesslich der Verarbeitung des Schlammes soll ohne wesentliche Belästigung für die Umgebung des Ortes, wo dasselbe zur Anwendung kommt, geschehen. — 7. Der nach dem Niederschlagen der festen Bestandtheile übrig bleibende flüssige Theil der Abwässer darf vorläufig und auf beschränkte Zeit in den Fluss abgelassen werden. — 8. Das Ablassen soll streng auf den Zeitraum zwischen Fluth und halber Ebbe beschränkt werden. — 9) Dadurch werden die bestehenden Uebelstände sehr gemildert werden. — 10) Die so geklärte Flüssigkeit wird aber nicht hinreichend frei von schädlichen Stoffen sein, um das beständige Einlassen derselben in den Fluss an den gegenwärtigen Einmündungsstellen zu gestatten. Dieselbe wird einer weiteren Reinigung bedürfen und diese kann nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft nur durch Aufbringen auf Landflächen geschehen. — 11. In dem vorliegenden Fall würde das beste Verfahren, die Flüssigkeit auf Landflächen zu bringen, um sie zu reinigen, dasjenige der unterbrochenen Bodenfiltration sein. Wir glauben, dass für diesen Zweck geeignete, ausreichende Landflächen in bequemer Entfernung von der nördlichen Hauptkanalausmündung vorhanden sind. Der flüssige Theil der Abwässer würde von der Kläranlage auf die Landfläche zu pumpen und nach der Filtration in den Fluss zu leiten sein. — 12. Sind keine geeigneten Landflächen in ausreichender Grösse in bequemer Lage bei der südlichen Hauptkanalausmündung zu finden, so muss die Flüssigkeit durch eine Leitung unter dem Fluss hindurch nach der Nordseite geführt werden. — 13. Wenn geeignete Landflächen in ausreichender Grösse und zu annehmbarem Preise in der Nähe der jetzigen Hauptkanalausmündungen nicht beschafft werden können, so empfehlen wir, dass der nach der Klärung verbleibende flüssige Theil der Abwässer nach einem weiter flussabwärts gelegenen Punkt, wenigstens bis Hole Haven, geführt und dort in den Fluss abgelassen werde. In diesem Fall wird es ebenfalls rathsam sein, dass die flüssigen Theile der Abwässer von den südlich der Themse gelegenen Stadttheilen quer unter dem Fluss hindurch und die gesamte Flüssig-

keit auf dem nördlichen Ufer flussabwärts geführt werde. Vielleicht wird man finden, dass das Klärungsverfahren bequemer an den neuen, als an den alten Hauptkanalausmündungen in Anwendung gebracht werden kann. — 14. Wenn die Hauptausmündungen weiter flussabwärts verlegt werden, so können die Hauptkanäle, wenn dies wünschenswerth erscheint, mit hinreichendem Fassungsvermögen hergestellt werden, um eine allgemeine Ausdehnung der Entwässerungsanlagen auf die gesammten rings um London gelegenen Gebiete zu gestatten, wie von Bazalgette und Latham empfohlen worden. Bei neuen Entwässerungsanlagen sollten die Schmutzwasserabflüsse soviel wie möglich von dem Regenwasser getrennt werden.

Die Berieselungsanlagen von Croydon besitzen in Carpenter, der dort Arzt ist, einen warmen Fürsprecher, welcher gelegentlich des Gesundheitscongresses in Dublin (September und Oktober 1884) die Berieselung auch für London empfahl und sie auf Grund seiner Ortskenntniss unter Hinweis auf die öden Heideflächen in Surrey, Hampshire und Berks sehr wohl für ausführbar hält. Die jährlichen Kosten des Rieselbetriebes in Croydon betragen für 100 Kubikmeter Tageswasser 6350 Mark, sind also nicht höher, als die Reinigung durch Kalk. Die Rieselfelder haben 212 Hekt. Fläche, auf denen das Abwasser von 57 000 Menschen gereinigt wird, so dass nach diesem Maassstabe für London nur 14 200 Hekt. erforderlich werden würden. Fast die nämliche Zahl ergibt sich auch, wenn man den Durchschnitt der von Robinson¹⁾ näher angeführten 22 englischen Rieselanlagen zu Grunde legt. Diese halten zusammen 2550 Hekt., auf denen täglich 123 000 Kubikmeter Kanal- und Fabrikwasser von zusammen 690 000 Einwohnern mit einem jährlichen Kostenaufwand von 1 200 000 Mark (Verzinsung des Anlagekapitals, Betriebskosten, einschliesslich derjenigen der Pumpenanlagen nach Abzug des Ertrages der Felder) gereinigt werden. — Dem entsprechend empfiehlt A. Frühling²⁾ die Abwasser durch Druckrohre in grössere Entfernungen von London auf Rieselfelder zu führen. Er hebt hervor, dass in Berlin die Kosten der Berieselung verhältnissmässig niedrig und jedenfalls viel geringer sind, als diejenigen irgend eines anderen Verfahrens, abgesehen davon, dass bis heute noch keines gefunden ist, welches in seiner Wirksamkeit der Berieselung an die Seite gestellt werden könnte (vgl. J. 1883. 1189).

J. F. Teixeira Mendes³⁾ beschreibt die niederen Organismen, welche sich in den Abwässern der Zuckerfabriken finden.

Nach dem Berichte der technischen Deputation des sächsischen Ministeriums⁴⁾ erscheint es geboten die Abwässer der Wollwäschereien und Walkereien und theilweise auch der Papierfabriken von den fliessenden Wässern auszu-

1) H. Robinson: Sewage disposal. London 1880.

2) Deutsche Bauzeit. 1885 S. 146.

3) Bullet. de l'Assoc. des chimistes de sucrer. 3 S. *49.

4) Civilingen. 1883 S. 229.

schliessen, während man die Farbewässer aus den Färbereien, wenn für diese keine Reinigungsmethode gefunden wird, welche hinreichend wirkt, bis zu einem gewissen Maasse zulassen müsste. Die Reinigungsmethoden müssten aber die Betheiligten selbst finden bezieh. aus den vorhandenen auswählen.

Um Abwässer aus Zuckerfabriken, Gerbereien, Färbereien u. dgl. zu reinigen, so dass sie in einen vorhandenen Wasserlauf geleitet werden können, werden nach dem Vorschlage von Gerson in Hamburg (*D. R. P. Nr. 32 647) Filter aus Torfmull oder Sägespänen hergestellt, die man mit Chemikalien tränkt, welche mit den das Wasser verunreinigenden Stoffen unlösliche Niederschläge bilden oder mit denselben nicht gesundheitswidrige Verbindungen eingehen.

J. W. Slater (Engl. P. 1884 Nr. 12 830) will die Abwässer mit einem Gemische von Torf, Thon, gemahlener Eisenschlacke und Salzsäure versetzen.

Nach H. Oppermann in Bernburg (D. R. P. Nr. 31 312) werden die Abwässer mit verdünnter Kalkmilch versetzt, aus der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit wird der überschüssige Aetzkalk durch kohlensaure Magnesia gefällt. Der entstehende Niederschlag von kohlensaurem Kalk und voluminöser Magnesia reisst die suspendirten Verunreinigungen mechanisch nieder.

Nach F. Karsch in Berlin (D. R. P. Nr. 29 564) wird frisch gebrannter und gepulverter Kalk mit Pflanzenfaserbrei gelöscht, wodurch eine innige Vermischung der Pflanzenfaser (Torf, Mist, Papierabfälle) mit dem Kalkhydrat erzielt werden soll. Das so erhaltene Pulver dient zur Fällung von Abwässern, Spüljauchen u. s. w. und können zu demselben noch besondere Zusätze wie Eisenoxyd, Superphosphat u. s. w. gemacht werden.

Th. Korndorff in Leopoldshall (D. R. P. Nr. 32 696) will in eine mit pulverisirter Kohle gefüllte senkrechte Retorte von unten her Chlorgas einleiten. Sobald an der oberen Oeffnung Chlor nachzuweisen ist, wird $\frac{1}{3}$ der Retortenfüllung unten abgezogen und die betreffende Menge frischer Kohle oben nachgeschüttet. In der Weise mit Chlor gesättigte Kohle wird zu den reinigenden und durch Abdampf vorgewärmten Abwässern zugesetzt und mit diesen innig vermischt, was vortheilhaft durch ein Körting'sches Gebläse bewirkt wird.

J. M. Guénantin in Paris (Engl. P. 1884 Nr. 2568) verwendet zum Klären der Abwässer eine Lösung von 4 Th. Bauxit in 50 Th. Salzsäure unter Zusatz von 30 Th. Calciumphosphat.

Zur Reinigung von städtischen und gewerblichen Abwässern werden dieselben nach M. Nahnsen in Schönebeck (D. R. P. Nr. 31 864), falls dieselben noch keinen freien Kalk enthalten, mit etwa 0,05 Proc. Kalk versetzt und der Kalk wird wieder mit Kieselsäurehydrat ausgefällt. Wird gleichzeitig ein lösliches Thonerdesalz zugesetzt, so reisst der gebildete Niederschlag die organischen Stoffe mit nieder.

Um ein leicht verwendbares Kieselsäurehydrat zu erhalten, zersetzt N a h n s e n (D. R. P. Nr. 32 638) die Alkalisilicate durch Kochen unter einem Drucke von 2 bis 5 Atmosphären. Die ausgeschiedene Kieselsäure kann durch hydraulische Pressen so weit entwässert werden, dass auf 1 Mol. SiO_2 nur noch etwa 4 Mol. H_2O kommen. Die Masse wird dann mit einer Thonerdesulfatlösung von 1,5 bis 1,7 spec. Gew. 1 bis 2 Stunden lang unter einem Drucke von 2 bis 3 Atmosphären gekocht. Auf diese Weise wird eine pulverisirbare Masse erhalten, welche bis 75 Proc. H_4SiO_4 enthält, gewöhnlich aber aus 40 Proc. H_4SiO_4 und 60 Proc. Thonerdesulfat besteht.

Das Verfahren, welches von der Firma F. A. Robert Müller u. Comp. in Schönebeck ausgeführt wird, ist bereits mit Erfolg angewendet; u. a. wurden im August 1884 in Dortmund probeweise etwa 50 000 Kubikm. städtisches Kanalwasser damit befriedigend gereinigt. Das Wasser enthielt vor (I) und nach der Reinigung (II) in 1 Liter:

	I	II
Gesamtstickstoff	72 Milligrm.	29 Milligrm.
Schwefelwasserstoff	15	1
Schwebende Stoffe	703	72
Darin Stickstoff	37	0

Bewährt hat sich dasselbe ferner zur Reinigung der Abwässer der Zuckerfabriken in Wasserleben, Cochstedt, Schäckensleben, Eilsleben, Ummendorf, Wolmirstedt, Niederndodeleben, Irxleben, Schöppenstedt u. a. (Dass die Klärung verschiedener Abwasser durch obiges Verfahren rasch und sicher von Statten geht, kann Ref. bestätigen.)

Nach F. A. R. Müller u. Comp. in Schönebeck (*D. R. P. Nr. 33 831) wird dem unregelmässig abfließenden A b w a s s e r durch einen Schöpfapparat das Fällungsmittel zugesetzt.

Absatz- und Klärbehälter werden ferner von M. Rotten in Berlin (*D. R. P. Nr. 29 952 u. 30 779) — und J. Fischer in Wien (*D. R. P. Nr. 32 459) beschrieben ¹⁾.

Nach G. Langbein in Leipzig (D. R. P. Nr. 34 313) können durch Desinfection mit aus salpetrigsaurem Natrium und verdünnter Schwefelsäure hergestellter Salpetrigsäure völlig desinficirte Abfall-, Kanalwässer o. dgl. mit hohem Gehalte an Stickstoff in unmittelbar aufnehmbarer Form, nämlich an salpetersaurem Ammoniak bezieh. salpetersaurem Natron, erzielt werden, ohne dass dabei Sinkstoffe sich bilden, welche lästige Verstopfungen der Kanäle oder Wasserläufe hervorrufen.

Nach Versuchen von Gärtner und Plagge ²⁾ werden durch eine 3proc. Carbonsäurelösung die für den Chirurgen bis jetzt wesentlich in Betracht kommenden Mikroorganismen rasch getödtet. (Ref. kann

1) Dingl. polyt. Journ. 256 S. *314; 258 S. *263; Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885 S. 75.

2) Langenbeck's Archiv 1885 Heft 2.

nach langjähriger Erfahrung für alle gewöhnlichen Verwundungen bei Menschen und Hausthieren (Pferden und Hunden) ein Gemisch von 1 Th. Phenol und 9 Th. Olivenöl bestens empfehlen.)

Holzconservirung.

Die Conservirung von Holz mit Kupfervitriol wird empfohlen ¹⁾.

Nach Hohenegger ²⁾ haben sich nach dem Blythe'schen Verfahren (J. 1880. 836) behandelte Schwellen 6 Jahre befriedigend gehalten.

S. B. Boulton ³⁾ verbindet den Kessel, in welchem Schwellen mit Kresotöl behandelt werden, mit einer Kühlschlange, um die flüchtigen Oele aufzufangen.

Nach P. Röper in Pinneberg (D. R. P. Nr. 33 700) werden die Hölzer in einem luftdicht abgeschlossenen Behälter mit frisch bereiteter Kalkmilch, welche einen reichen Ueberschuss von Kalkhydrat besitzt, etwa 8 bis 10 Stunden gekocht, um so eine Auslaugung der leicht verwesbaren Saftstoffe zu bewirken und das Holz mit Kalksalzen zu sättigen. Zur Vervollständigung der Auslaugung des Holzes und besonders der darin enthaltenen Proteïnsubstanzen lässt man dieser ersten Auskochung, nachdem die Brühe abgelassen ist, eine zweite mit Sodalösung folgen unter Zusatz von Kalkmilch. Beabsichtigt man, den Farbenton des Holzes zu vertiefen, so lässt man eine dritte Kochung mit Urin folgen. Zum Schlusse trocknet man das Holz in dem Behälter bei kaum gelüftetem Deckel durch weitere Wärmezufuhr, um das Reifen und Ziehen des Holzes zu vermeiden.

Um Holz gegen die Einwirkung der Feuchtigkeit zu schützen, bringt A. v. Berkel in Berlin (D. R. P. Nr. 33 846) eine Versteinerung desselben nach folgenden Gesichtspunkten in Vorschlag: Wenn man Kalkwasser mit Lösungen von Kieselflussssäure in Berührung lässt, so entsteht kieselflussssäurer Kalk, Fluorcalcium (Flussspath), kiesel-saurer Kalk und Kieselsäure. Lässt man diese Reaction sich in einem porösen Holze vollziehen, welches von den angegebenen Lösungen von Kalk und von Kieselflussssäure nach einander getränkt wurde, so entstehen diese Stoffe innerhalb der Holzsubstanz, welche das Holz gewissermaassen versteinern. Wendet man neben den genannten Stoffen bituminöse, harzige, fettige, ölige Flüssigkeiten zur gleichzeitigen Behandlung des Holzes an, so wird das Holz widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit. — Die Hölzer werden in einer gesättigten Kalkwasserlösung oder in Kalkmilch einige Zeit behandelt bez. gekocht und dann getrocknet. Mittels eines Vacuum-Imprägnirkessels werden die Hölzer mit einer entsprechenden Mischung

1) Scientif. Amer. Suppl. Nr. 514.

2) Glaser's Annal. 1885 S. 90.

3) Engineering 39 S. *505.

von Kieselflussssäure mit Mineralöl oder anderen bituminösen, harzigen, fettigen, öligen Stoffen getränkt, einige Zeit unter Ueberdruck gehalten und dann wieder getrocknet. Behandelt man einen Holzblock mit verdünntem Wasserglas oder auch Alaun, trocknet und tränkt mit einem Gemenge von bituminösen Stoffen und Kieselflussssäure, so erhält man im Holze Kieselsäure und Kryolith, welche Bestandtheile die Holzsubstanz noch besser, als oben beschrieben, versteinern und dieselbe gleichzeitig infolge der Anwesenheit des Bitumens gegen Feuchtigkeit undurchdringlich machen sollen.

Um die Beförderung zu den festliegenden Imprägniranstalten zu ersparen, haben Chaligny u. Guyot-Sionnest in Paris die ganze Einrichtung für eine Imprägniranstalt auf zwei Eisenbahnwagen untergebracht, so dass die Behandlung auf allen Stationen der Eisenbahnstrecke vorgenommen werden kann¹⁾. Die Imprägnirung wird bei dieser fahrbaren Anstalt mittels Kreosot ausgeführt und zwar werden die Schwellen unter starker Pressung einige Zeit lang in einem mit Kreosot gefüllten Kessel gelassen. Wie aus den Abbildungen (Fig. 331 u. 332 S. 1196) zu ersehen ist, trägt das eine Wagengestelle den Röhrenkessel *A*; auf jeder Seite desselben befindet sich ein viereckiger Trog *B* aus Eisenblech zur Aufnahme des Kreosots, welches dort durch die mit dem Dome des Kessels in Verbindung stehende Schlangenröhre *b* erwärmt wird. Durch 2 Standgläser *a* lässt sich der höchste und niederste Stand des Kreosots erkennen. Unter der Bühne vor der Feuerbüchse des Kessels zwischen dem ersten Räderpaare befindet sich ein kleiner Behälter *C* für das Speisewasser des Kessels, welches durch die Röhre *c* eingeführt wird. Die Bühne des zweiten Wagengestelles, das auf einem dem ersten parallelen Geleise steht, trägt einen grossen cylindrischen Kessel *D* aus 15 Millim. starkem Eisenbleche, in welchen nach Oeffnen der an beiden Stirnseiten befindlichen, luftdicht schliessenden gewölbten Deckel die zu behandelnden Schwellen eingebracht werden. Der Kessel *D* nimmt nicht ganz die Bühne ein, um noch Raum für die Dampfmaschine *F* zu schaffen, welche die Luftpumpe *G* und die Speisepumpe *H* für den Kessel *D* treibt. Auf der anderen Seite des Geleise für das ersterwähnte Wagengestell befindet sich ein grosser Behälter *J* zur Aufnahme des Kreosotvorrathes; derselbe ist zum Schutze gegen Frost theilweise in den Boden eingelassen und kann im gegebenen Falle auch durch eine Dampfschlange vom Kessel *A* aus erwärmt werden. Der Kessel muss bei der Benutzung vollständig mit Kreosot gefüllt sein und besitzt deshalb einen Dom *D*₁, welcher der Flüssigkeit bis zu einer gewissen, durch ein Abflussrohr bestimmten Höhe zu steigen gestattet. Der Dom ist mit Druckmesser und Lufthahn versehen und steht durch ein Rohr mit dem Dampfkessel in Verbindung. Dampfmaschine, Luft- und Druckpumpe sind von gewöhnlicher Einrichtung. — Der für die zeitweilige Anlage zur Imprägnirung bestimmte Werkplatz wird zuerst mit 4 Geleisen versehen,

1) Armengaud's Publ. industr. 30 S. *295; Dingl. polyt. Journ. 260 S. *75.

welche durch Weichen oder Drehscheiben verbunden sind. Auf dem einen Geleise wird der Wagen mit dem Kessel *D* aufgestellt, in den man die Schwellen mittels hölzerner Rampen, welche bis zu den Deckeln des

Fig. 331.

Fig. 332.

Kessels reichen, einbringt; der Kessel *D* fasst 100 Schwellen. Auf dem 2. Geleise steht der Wagen mit dem Dampfkessel und den Kreosottrügen und zur Seite wird der Behälter *J* in den Boden eingelassen. Auf dem 3. Geleise wird das Kreosot beigegeführt. Alsdann wird der Kessel *A* ge-

heizt, um die Tröge *B* und bei kaltem Wetter auch den Behälter *J* durch Dampf zu erwärmen; die Tröge erwärmen sich dabei auch theilweise durch die Strahlung von den Kesselwänden. Die Speisung der Tröge *B* aus dem Behälter *J* vollzieht sich durch den äusseren Luftdruck, indem mittels der Luftpumpe *G* die Luft in den Trögen verdünnt wird. — Nachdem die Dampfmaschine in Gang gebracht ist, wird durch die Luftpumpe im grossen Cylinder eine Luftpumpe von 15 bis 20 Centim. Quecksilbersäule erzeugt, welches man 40 Minuten andauern lässt. Dann wird die Verbindung zwischen dem Kessel *D* und den Trögen *B* hergestellt und damit die Füllung des ersteren bewirkt. Nachdem dies geschehen, lässt man die Druckpumpe wirken und steigert den Druck bis zu 6 Kilogrammquadratcentim.; dieser Druck wird 15 bis 20 Minuten angehalten, wodurch von jeder Schwelle durchschnittlich 20 Kilogr. Oel absorbirt werden. Wenn man die Absorption für genügend hält, wird die Maschine abgestellt und für den Abfluss des überschüssigen Oeles in den Behälter *J* gesorgt. Der Kessel *D* wird dann geöffnet, die Schwellen werden herausgenommen und auf dem 4. Geleise abgefahren. Die vollständige Behandlung einer Beschickung dauert etwa $1\frac{3}{4}$ Stunden, so dass 6 Beschickungen des Kessels *D* in einem Tage vorgenommen werden können.

Ueber den Hausschwamm liegen zwei beachtenswerthe Arbeiten vor von Th. Poleck¹⁾ und R. Hartig²⁾. Nach Poleck betrug der Aschengehalt eines grossen Sporenlagers 9,66 Proc.; davon waren 88,6 Proc. lösliche Salze, und unter diesen nicht weniger als 74,7 Proc. phosphorsaures Kalium, neben 5,7 Proc. schwefelsaurem und 3,3 Proc. Chlorkalium; Natrium und Kalksalze waren nur in sehr geringer Menge vorhanden. Dagegen gab das Mycel ohne Sporangien, welches sich bei Abschluss des Lichtes an der Unterseite einer Dielung entwickelt hatte, nur 6,3 Proc. Asche. Von dieser lösten sich nur 17,4 Proc. in Wasser, dagegen enthielt sie sogar 48,5 Proc. Phosphorsäure. Diese war aber an Kalk und Eisen zu in Wasser unlöslichen phosphorsauren Salzen gebunden; phosphorsaures Kalium war nur 4,5 Proc., dagegen 10,5 Proc. schwefelsaures Kalium vorhanden. Das auf der Aussenseite dieser Dielung zum Durchbruch gelangte Mycel, welches schon Sporangien enthielt, gab 8,3 Proc. Asche und in diesen 45,6 Proc. phosphorsaures und 17,9 Proc. schwefelsaures Kalium neben 9,3 Proc. Chlorkalium, ferner 6,7 Proc. phosphorsaurer Kalk und 7,9 Proc. phosphorsaures Eisen. — Poleck fand nun in der Asche einer Ende April gefällten Kiefer 5mal mehr Kalium und 8mal mehr Phosphorsäure, als in der Asche des im Winter gefällten Holzes. Es gelang ferner den Pilz auf dem im April gefällten

1) Der Hausschwamm, seine Entwicklung und seine Bekämpfung. Von Dr. H. R. Göppert. Nach dessen Tode herausgegeben und vermehrt von Dr. Th. Poleck, Professor an der Universität zu Breslau. Mit Holzschnitten und 3 farbigen und 1 Lichtdrucktafel. 60 S. Breslau 1885 (S. Kern).

2) Der echte Hausschwamm von Robert Hartig. Mit 2 lithographirten Tafeln in Farbendruck. (Berlin, J. Springer). 1885. 8°. 82 S. Preis 4 M.

Holze zur Entwicklung zu bringen, nicht aber auf dem im Winter gefällten. — Die Sporen des Hausschwammes gebrauchen eine gewisse Zeit zu ihrer Keimung, die auf die Oberfläche des Holzes fallenden Sporen senden zuerst ihre Schläuche in das Holz und hier hat schon eine bedeutende Infection stattgefunden und das Holz ist bis in ziemliche Tiefe von den Pilzfäden durchzogen, ehe das Mycel auf der Oberfläche des Holzes erscheint, wo es dann allerdings rasch fortwächst. Die Sporen gelangen nur unter gewissen günstigen Bedingungen zur Keimung und diese sind in dem im Saft gefällten Holze vorhanden, wenn gleichzeitig genügende Feuchtigkeit und Ausschluss des Luftwechsels und des Lichtes mitwirken. Hat sich einmal das Mycel des Pilzes in solchem Holze entwickelt, dann greift es von da aus auch jedes andere Holzwerk ohne Unterschied an und setzt sein Zerstörungswerk auch an Tapeten, Leinwand, Oelgemälden und Mauerwerk fort. Zur Verhinderung der Einschleppung und Entwicklung des Hausschwammes in den Häusern würde in erster Linie die richtige Auswahl des Bauholzes und die Rückkehr zur früheren Praxis seiner Fällung zu stellen sein, dann Fernhalten von Feuchtigkeit und eine geeignete Lüftung, wo sich diese nur irgend anbringen lässt, und endlich Vermeidung alles dessen, wodurch Sporen oder Mycelfäden in die Gebäude gelangen können, also keine Verwendung von altem Holz oder Bauschutt aus vom Schwamm inficirten Häusern. — Zur Vertilgung bereits vorhandenen Schwammes steht in erster Linie Beseitigung alles inficirten Holzes und Mauerwerks, sowie des Bauschuttes und der Erde und Einrichtung einer kräftigen Lüftung in geeigneter Weise zwischen Balkenlagen und Dielung. Die verschiedenen Geheimmittel, Mycothanaton u. A. sind werthlos.

Hartig fand, entgegen den Angaben von Sorokin¹⁾, dass die Sporen des Hausschwammes im Wasser und den für andere Pilzsporen geeigneten Nährflüssigkeiten überhaupt nicht keimen. Alle Versuche mit Wasser, Fruchtsaft, Gelatine, Coniferin, Tannin, Harnstoff, sowohl auf frischem als auf trockenem Holze, sowohl im Keller als im Feuchtraum, sowohl im Hellen als im Dunkeln, misslangen; schliesslich gelang die Keimung zuerst bei Zusatz von Urin zu Fruchtsaftgelatine und zwar bei einzelnen Sporen in 24 Stunden, anderen innerhalb 8 Tagen. Dies führte zu Versuchen mit Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak, phosphorsaurem Ammoniak und kohlensaurem Kali, und es erklärt sich hieraus die Neigung des Auftretens des Schwammes in der Nähe der Aborte, und von humusreichem Boden; es folgt ferner hieraus der grosse Nachtheil der Ausfüllung unter dem Fussboden mit Steinkohlen oder Braunkohlen — Lösche und Asche, wegen des Gehaltes derselben an kohlensaurem Kali, denn ein Aufguss von Lösche brachte zu Fruchtgelatine gemischt alsbald ein Keimen der Sporen hervor. — Gegen Poleck führt der Verfasser zunächst aus, dass derselbe thatsächlich gar nicht Sommer- und Winterholz mit einander verglichen habe, da im April die Kiefer sich noch im Winter-

1) Zeitschrift f. Bauwesen 1883.

zustande befindet. Hartig hat im Gegentheil gefunden, dass im Juni gefälltes Holz mehr Phosphorsäure enthält als im Winter. Er hat ferner eine ganze Reihe von im Winter und Sommer gefällten Kiefern- und Fichtenholzstücken mit Hausschwamm inficirt und es hat sich ergeben, dass kein nachweisbarer Unterschied in der Empfänglichkeit für Hausschwamm-Angriffe zwischen Winter- und Sommerholz bei den Nadelholzbäumen besteht. — Die mit den verschiedenen Schutzmitteln angestellten Versuche haben ergeben, dass am günstigsten Kreosotöl wirkt, desgleichen das unter dem Namen Carbolineum in den Handel gebrachte Schwammmittel, welches hauptsächlich aus Kreosot besteht. Ungünstig wirkte Steinkohlentheer. Sehr ungünstige Resultate ergaben die Versuche mit dem sogenannten Schwammtod *Mycathanaton*, bezogen von Villain u. Co. in Berlin. Aus nach Vorschrift behandelten Holzstücken wuchs der Hausschwamm nach wenigen Wochen kräftig hervor. Ein gleich ungünstiges Resultat ergab das sogenannte *Antimerulion*.

L. E. Andrés¹⁾ empfiehlt die Aufstellung einer Normal-Farbenskala für das Beizen verschiedener Hölzer zur Erzielung einer gleichmässigen und auch später bei Nachbestellungen wieder erzielbaren Färbung von Möbeln und sonstigen Holzgegenständen. Jede Beize gibt jeder Holzart einen charakteristischen Farbenton, welcher nahezu unveränderlich ist, auch wenn die Textur, die Dichte und chemische Zusammensetzung derselben Holzart verschieden sind; der Farbenton wird stets fast genau derselbe sein und nur seine Tiefe ist von der Dichte des Holzes — von der grösseren oder geringeren Aufsaugungsfähigkeit — und der Mengenverschiedenheit der chemischen Bestandtheile abhängig. Durch entsprechende Verdünnung oder Concentrirung der Normalbeize, durch Veränderung der Mengenverhältnisse ihrer Zusammensetzung entsprechend dem Holze lassen sich die Wirkungen dieser Umstände beseitigen.

S. G. Cohnfeld in Dresden (Oesterr. P. Kl. 39 v. 17. Juli 1884) befeuchtet zur Herstellung künstlicher Holzmassen die mehr oder minder fein vertheilten Abfälle von Holz, Stroh, Heu, Laub, Lohe u. dgl., einzeln oder gemischt mit einander, ebenmässig mit einer schwachen Chlorzinklösung von etwa 1,028 spec. Gew. und lässt das Chlorzink bis zum Trocknen auf das gewählte Rohmaterial einwirken. Danach folgt eine Behandlung mit basischer Chlormagnesiumlösung von 1,725 bis 1,793 spec. Gew., worauf die gut gemischte Masse in Formen gepresst wird. Die Masse bleibt so 10 bis 12 Stunden unter Druck stehen, wobei sie unter eigener Erwärmung erhärtet. Die Stücke werden dann an einem luftigen warmen Orte mehrere Tage trocknen gelassen und dann bis zu 10 oder 12 Stunden in eine starke Lösung von Chlorzink, am besten von einem specifischen Gewichte von etwa 1,205 gebracht, endlich wieder getrocknet. Damit ist dann angeblich ein Material gewonnen, welches sich ebenso wie hartes Holz bearbeiten, d. i. fräsen, schneiden, hobeln, lochen und hochpoliren lässt und an sich feuerbeständig,

1) Mittheil. d. technolog. Gewerbemus. 1885 S. 65.

undurchlässig gegen Wasser, schwache Säuren oder Laugen sich erweist, keinerlei Einwirkung von den Witterungsverhältnissen zeigt und sich also vorzüglich eignet zu allerhand baulichen und dekorativen Zwecken mit dem grossen Vorzuge, dass es sich nicht wie Holz bewegt und die einmal gegebene Form unveränderlich beibehält.

C. Wittkowski in Berlin (D. R. P. Nr. 33 339) empfiehlt zur Herstellung plastischer Gegenstände den mit Seifenwasser und Kalkmilch behandelten Sägespänen, nachdem sie an der Luft völlig getrocknet sind, eine Mischung von Casein und gebranntem, an der Luft in Staub zerfallenem Kalk hinzuzufügen. Hierbei ist zu beobachten, dass diese Mischung erst dann zugesetzt wird, wenn der erwähnte Kalk das Casein bereits zu einer breiartigen Flüssigkeit aufgelöst bezieh. zersetzt hat. Sind die Sägespäne von dieser Flüssigkeit gänzlich durchfeuchtet und durchdrungen, so werden dieselben wiederum an der Luft getrocknet und sind nun pressfähig. Brauchbare Ergebnisse werden erzielt, wenn man die vorstehend genannten Stoffe in der angegebenen Weise in folgenden Verhältnissen verarbeitet. Man nimmt 5 bis 30 Liter Sägespäne, 0,1 bis 0,5 Liter Fettseife, 0,5 bis 3 Liter gelöschten Kalk und 3 bis 5 Liter Casein, welches letztere durch Mischung mit 0,5 bis 3 Liter gebranntem, an der Luft in Staub zerfallenem Kalk in eine breiartige Flüssigkeit verwandelt wurde.

A. Arnhardt in München (D. R. P. Nr. 29 445) empfiehlt zur Herstellung plastischer Massen Gemische von Sägespänen mit Wasserglas u. dgl.

Statistik.

Ein- und Ausfuhr von Chemikalien für die Zeit vom 1. Januar bis Ende December 1885 und 1884.

(Die Mengen sind angegeben in 100 Kilogr. Netto.)

Gegenstände	Einfuhr		Ausfuhr	
	1885	1884	1885	1884
Aetznatron	32 617	36 150	13 460	16 421
Alaun	4 613	3 803	78 120	66 449
Chlorkalk	61 784	63 390	4 321	8 978
Farbholzextracte	49 536	49 382	12 001	9 166
Zündhölzer und Zündkerzchen . .	1 673	6 614	23 853	22 005
Natriumbicarbonat	4 706	4 569	3 148	2 069
Soda, calcinirte	20 232	37 647	119 814	110 821
Soda, rohe, auch krystallisirte . .	61 033	66 767	53 211	46 390
Potasche	21 681	22 992	92 080	84 489
Alizarin	1 386	2 183	42 837	42 907
Alkaloïde	74	—	1 130	—
Ammoniak, kohlen-saures, Salmiak	6 136	12 609	9 270	10 582
Ammoniak, schwefel-saures . . .	350 692	359 669	2 067	809
Anilin u. dgl.	4 290	1 539	17 132	6 560
Anilinfarben u. andere Theerfarbstoffe	4 325	4 802	46 456	43 223
Barytweiss	870	—	270	—

Gegenstände	Einfuhr		Ausfuhr	
	1885	1884	1885	1884
Bleiweiss und Zinkweiss	32 352	29 859	163 301	171 527
Chinarinde	43 178	37 080	218	167
Chlorkalium	7 880	—	689 323	—
Chlorsaures Kalium	7 310	—	942	—
Chromsaures Kalium, gelbes u. rothes	8 635	84 698	2 354	5 686
Blauholz	468 241	398 534	73 152	82 350
Gelbholz	69 620	70 127	8 416	9 193
Rothholz	63 434	75 917	15 070	14 582
Glycerin, gereinigtes	7 244	49 408	19 579	22 330
Glycerin, rohes (Glycerinlauge) . .	41 641		2 103	
Indigo	19 686	19 387	6 185	6 189
Kalium, schwefelsaures	2 053	—	161 027	—
Knochenkohle	190 665	211 081	35 283	35 725
Knochenmehl	220 390	282 475	14 584	18 912
Kreide, weisse, geschlemmt	74 934	77 241	69 160	81 143
Mineralwasser	52 990	56 216	269 846	289 324
Natrium, schwefelsaures	17 187	—	149 997	—
Chilisalpeter	1 567 650	2 006 474	24 304	9 599
Kalisalpeter	13 148	28 872	41 752	68 395
Salzsäure	46 705	22 037	96 290	98 202
Schiess- und Sprengpulver	2 402	6 620	42 780	33 672
Schwefel	116 641	111 003	6 398	4 388
Schwefelkohlenstoff	674	—	347	—
Schwefelsäure	63 782	71 295	173 419	161 352
Superphosphate	233 358	302 727	191 613	114 350
Terpentinöl und anderes Harzöl . .	98 162	91 783	10 963	12 950
Ultramarin	2 004	2 293	54 214	54 497
Kupfervitriol	5 462	9 515	23 156	58 877
Eisenvitriol	6 969		18 183	
Zinkvitriol	32		3 469	
Weinhefe, trockene oder teigartige	28 434	80 332	331	508
Weinstein, roher und gereinigter .	21 731	27 953	2 151	3 182
Weinsteinsäure	367	567	10 560	12 932
Holzborke und Gerberlohe	652 055	656 797	34 437	48 819
Kautschuk und Guttapercha	23 562	26 697	1 358	2 178
Quecksilber	4 866	4 273	44	69
Olivenöl	27 155	22 068	2 984	4 609
Olivenöl, amtlich denaturirt . . .	71 578	67 579	—	—
Cacaobutter	1 346	—	18	—
Leinöl	383 108	382 800	1 278	1 308
Rüböl, Rapsöl	7 366	6 651	73 275	58 670
Kokosnuss-, Palmnuss- u. Palmöl, fest	122 243	95 001	73 609	63 473
Schmalz von Schweinen und Gänsen	356 498	238 315	319	196
Stearin, Palmitin, Margarin, Oleo-	21 687	—	7 021	—
margarin und Walrath			—	—
Fischspeck, Fischthran, Walfett .	114 093	108 695	4 903	6 450
Talg	56 415	63 458	6 260	4 750
Erdöl	4 821 791	4 625 447	1 446	—
Erdöl, für gewerbliche Zwecke . .	307 164	—	8 592	3 131
Asphalt, Asphaltplatten; Röhren	157 083	214 816	126 152	113 824
aus Asphalt und Kies			—	—
Fichtenharz, Terpentin	469 401	644 523	47 925	46 611
Theer	858 434	344 681	174 475	166 054

Der Aussenhandel des deutschen Zollgebietes betrug i. J. 1884:
Geschätzter Werth in 1000 M.

Länder der Herkunft, bezw. Bestimmung	Einfuhr	Ausfuhr
Bremen	141 104	109 900
Hamburg-Altona	415 430	676 690
Uebrige Zollausschlüsse	3 916	2 969
Dänemark	24 234	62 145
Norwegen mit Spitzbergen	13 607	13 936
Schweden	17 815	58 989
Russland in Europa und Asien	413 791	169 361
Oesterreich-Ungarn	434 921	337 133
Schweiz	154 599	191 553
Frankreich mit Algier	244 312	286 180
Belgien	293 195	162 766
Niederlande	242 642	229 779
Grossbritannien und Irland	505 450	514 306
Spanien mit den Canarischen Inseln	13 260	40 778
Portugal mit den Azoren und Madeira	2 748	6 592
Italien	83 754	91 910
Griechenland	878	2 176
Rumänien	14 174	22 234
Serbien	2 751	3 047
Bulgarien	723	439
Europäische und asiatische Türkei	2 707	8 256
Britisch Vorder- und Hinter-Indien	28 598	8 806
Ostindische Inseln	4 305	10 637
China	486	11 253
Japan	119	4 330
Uebriges Asien	18	846
Egypten	5 705	1 423
Afrika ausser Algier und Egypten	7 670	6 047
Britisch-Nordamerika	145	4 490
Vereinigte Staaten von Amerika	125 225	175 721
Mexico und Central-Amerika	2 291	3 498
Westindischer Archipel	3 283	2 065
Brasilien	2 412	16 223
Argentinische Republik, Paraguay, Uruguay	46 528	13 370
Chile	19 144	4 995
Peru	1 973	2 084
Uebriges Südamerika	2 659	6 072
Australien	5 796	6 315
Andere Länder, bezw. nicht ermittelt	560	87
Summa	3 284 928	3 269 401

Während im Jahre 1884 die Zahl der chemischen Aktienfabriken in Deutschland sich um 7 vermehrte, und gleichzeitig das durchschnittliche Aktienkapital von 1 932 000 auf 2 240 000 Mark stieg, ging die durchschnittliche Dividende, die 1882 12,82 Proc. und 1883 noch 10,02 Proc. betragen hatte, 1884 auf 7,96 Proc. zurück. Es zahlten

				1883	1884	15 Aktiengesellschaften,
0 Proc. Dividende				9		
0 bis	2,5	„	„	3	4	„
2,5	5	„	„	5	8	„
5	7,5	„	„	5	8	„
7,5	10	„	„	9	10	„
10	15	„	„	12	9	„
über	15	„	„	6	2	„
				49	56	

Völlig ertragslos arbeiteten also 1883 etwa 18 Proc. aller chemischen Aktienfabriken, 1884 mehr als 25 Proc.; 1883 zahlte etwa ein Drittel, 1884 etwa die Hälfte nicht mehr als 5 Proc. Dividende; über 10 Proc. Dividende verdienten 1883 noch 33 Proc., 1884 nur 20 Proc. aller Unternehmungen.

Ein- und Ausfuhr der wichtigsten Chemikalien des österreich.-ungarischen Zollgebietes für die Zeit vom 1. bis Ende Januar 1885 und 1884.

Die Angaben beziehen sich auf metrische Centner (100 Kilogrm.).

	Einfuhr		Ausfuhr	
	1885	1884	1885	1884
Aetherische Oele	79	61	27	24
Aetzkali	371	33	—	—
Aetznatron	696	1 224	207	540
Alaune	171	249	15	10
Albumin und Albuminoide	25	19	56	20
Aluminiumsulfat und -chlorid	356	323	—	—
Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Salmiak	90	229	109	237
Ammoniumsulfat	8	4	311	101
Anilinöl und Anthracen, rohes	31	42	201	—
Baumwollsamöl (Cottonöl)	1 654	2 015	24	4
Bleiglätte	66	38	2 044	1 586
Bleiweiss	256	114	341	680
Blutlaugensalz, gelb und roth	8	9	212	311
Borax und Borsäure	495	326	—	1
Carbolsäure	19	64	17	10
Chlorkalk	1 885	945	—	1
Cochenille	17	49	4	6
Dungmittel, künstliche	704	1 784	3 429	3 125
Eicheln und Eichelhülsen	14 854	16 040	1 734	841
Eisenbeizen aller Art	133	179	107	102
Eisenvitriol	851	985	240	328
Farbhölzer	3 710	4 185	588	595
Farbstoffe aus Theer	373	418	6	32
Farbstoffe, organische, künstliche	315	477	5	11
Farbstoffextracte	1 895	1 678	464	89
Fette und Fettgemenge	1 441	2 797	6 860	4 353
Firnisse	293	463	17	52
Fischthran	1 490	1 804	17	10
Gerbstoffextracte	48	42	6 866	693
Harz, gemein, Colophonium	18 778	9 364	220	463
Harze, andere	1 289	1 712	15	83
Hefe, aller Art (ausschl. Weinhefe)	128	170	958	1 373
Indigo	674	833	94	58
Kaliumchlorid	714	1 806	—	—
Kaliumchromat, gelb und roth	134	163	—	5
Kautschuk und Guttapercha	116	175	16	12
Knochenkohle	713	1 824	999	204
Knochenasche zu Dungzwecken	410	319	3 468	7 787
Kupfervitriol	198	342	351	45

	Einfuhr		Ausfuhr	
	1885	1884	1885	1884
Leim und Gelatine	363	1 068	835	445
Leinöl	2 696	8 021	23	31
Naphtalin, roh	—	—	161	115
Natriumchlorid	9 013	2 123	5 727	7 567
Natriumnitrat (Chilisalpeter)	1 045	2 508	2	—
Natriumsulfat (Glaubersalz)	2 540	3 127	417	109
Olivöl	3 427	7 912	1 367	589
Oxalsäure	236	76	—	—
Ozokerit	—	2	2 790	1 787
Paraffin, Ceresin, Walrath	1 670	882	2 742	2 545
Pech	760	1 253	671	1 517
Potasche	811	7 114	1 120	955
Rüböl	53	128	934	717
Salpetersäure	3	194	214	50
Salzsäure	391	1 093	573	824
Seife	783	1 188	351	161
Schwärze (Russ u. s. w.)	509	446	41	31
Schwefel und Schwefelblüthe	6 930	7 418	771	972
Schwefelsäure	2 149	3 241	1 281	2 281
Soda, roh oder krystallisirt	1 660	1 905	596	74
Soda, calcinirt	9 996	11 182	12	1
Stärke	396	267	1 533	228
Stärkegummi	378	512	81	47
Stearinsäure und Palmitinsäure	62	246	398	486
Syrup (Rohrzuckersyrup)	725	509	9	3
Talg, vegetabilischer	6 424	7 150	3	9
Talg, thierischer	3 922	4 710	101	254
Terpentin, Terpentinöl u. s. w.	2 379	1 575	128	177
Theer aller Art	769	686	2 640	3 665
Thonerde	203	280	—	—
Thonerde, holzessigsäure	90	185	—	—
Wasserglas	137	42	60	32
Weinhefe	202	236	13	—
Weinstein, roh	291	460	550	328
Weinstein, raffinirt	15	17	108	199
Weinsteinsäure	10	11	254	141
Zinkweiss	21	41	219	801
Zündwaaren (Zündhölzchen)	975	1 048	7 212	6 184
Zucker	17	27	379 158	200 696

VIII. Gruppe.

Brennstoffe und Elektrizität.

Torf, Kohle und Koks.

L. Sostegni¹⁾ hat Torf mit Natronlauge gekocht, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt und die gefällte Huminsäure mit Alkohol behandelt. Der in Alkohol lösliche Theil enthielt im Mittel 62,9 Proc. Kohlenstoff und 5,1 Proc. Wasserstoff, der unlösliche 57,6 Proc. Kohlenstoff und 4,9 Proc. Wasserstoff. Der Stickstoffgehalt beider schwankte zwischen 2,1 bis 2,2 Proc.

Zur mikroskopischen Untersuchung der Steinkohle empfiehlt P. F. Reinsch²⁾ die vorherige Behandlung mit Alkalien. Nach längerem Kochen gröblich gepulverter Steinkohle mit starker Kalilauge erhält man nach Verdünnung mit Wasser und längerem Stehen einen Niederschlag, welcher alle die unlöslichen Bestandtheile der Steinkohle enthält und vorzügliches Material zur mikroskopischen Untersuchung liefert. Die überstehende tief dunkelbraune Flüssigkeit filtrirt, ergibt auf dem Filter nur sehr wenig schleimige Substanz, welche sich unter dem Mikroskope aus winzig kleinen, undurchsichtigen, jedoch verschieden gestaltigen Theilchen zusammengesetzt zeigt; darunter befinden sich einzelne der Körperchen von bestimmter organischer Form, welche den unlöslichen Rückstand der Hauptsache nach ausmachen. Unter dem Mikroskope erweist sich die alkalische filtrirte Auflösung als völlig gleichartig, von einer grau braunrothen Färbung. Aus dieser alkalischen Auflösung erhält man die aufgelöste amorphe Substanz der Steinkohle durch Uebersättigen mit Salzsäure oder Salpetersäure, Digeriren und Stehenlassen. Nach 24 Stunden hat sich die amorphe Substanz abgesetzt, während die überstehende Flüssigkeit nur schwach gelblich gefärbt ist. Nach Abfiltrirung der Flüssigkeit und mehrmaligem Auswaschen erhält man diesen Bestandtheil der Steinkohle im reinen Zustande als eine voluminöse, gallertartige Masse, auf dem Finger zerrieben von lebhaft graubraunrother Färbung. Beim Austrocknen schwindet diese Substanz um mehr als das 10fache ihres Volumens im feuchten

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 32 S. 9.

2) Dingl. polyt. Journ. 256 S. 224.

Zustande. Wird die ausgetrocknete Substanz mit Wasser befeuchtet, so quillt sie auf und wird breiartig. Weder concentrirte Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, noch concentrirte Flusssäure zeigen die geringste Einwirkung auf diese Substanz. Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, wird die Substanz, unter Entwicklung von Salpetrigsäure, allmählich zersetzt. Auf dem Platinbleche erhitzt, verbrennt sie ohne sich aufzublähen, geruchlos und mit Entwicklung schwacher Ammoniakdämpfe, mit Hinterlassung eines kleinen Rückstandes. In kalter Ammoniakflüssigkeit ist die Substanz langsam, erwärmt schneller löslich. Die Substanz besitzt eine überaus stark färbende Eigenschaft, 500 Kubikcentim. Wasser werden noch tief braunroth gefärbt durch einige Tropfen einer alkalischen Auflösung der Substanz. Die wässerige Auflösung, der Einwirkung unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, erleidet nach einiger Zeit keine Entfärbung. In den gewöhnlichen Vorkommnissen der Steinkohlenflötze des Festlandes (von dem Saar- und Ruhrbecken, Belgien, Schlesien, Böhmen), ferner in der Kohle von Newcastle (England), Pittsburg, Indiana, Illinois (Vereinigte Staaten Nordamerikas), in der „Whitecoal“ und im Tasmanit (Australien) konnte diese mit aller Wahrscheinlichkeit in allen Carbonkohlen vorhandene Substanz nicht, oder nur in sehr geringer Menge (bis höchstens 1 Proc.) auf diesem Wege nachgewiesen werden. In der Kohle des sächsischen Beckens werden geringe Mengen löslicher Substanz nur bei anhaltender Einwirkung kochender Kalilauge erhalten. In grösster Menge ist bis jetzt diese eigenthümliche Substanz in der „Blätter-“ oder „Papierkohle“ der Carbonformation des mittleren Russlands gefunden worden.

Auf eine Anzahl Abhandlungen über Explosionen in Steinkohlengruben muss verwiesen werden ¹⁾.

Bei der grossen Ausdehnung, welche die Sprengarbeit gegenwärtig fast in allen Steinkohlenbezirken erlangt hat, ist es leicht erklärlich, wenn ab und zu, sei es beim Rättern und Verladen auf der Grube, sei es später, in den geförderten Kohlen Pulver- oder Dynamitpatronen aufgefunden werden. Es ist sogar nicht unwahrscheinlich, dass einzelne solcher aus Unachtsamkeit der Arbeiter unter die Kohle gerathener Patronen völlig unentdeckt bleiben und mit ins Feuer gelangen. Obwohl Unglücksfälle aus derartiger Veranlassung bisher nicht bekannt geworden sind, so herrscht doch im Kreise der Kohlenabnehmer ziemlich allgemein die Ansicht, dass dadurch gefährliche Explosionen entstehen können, während von anderer Seite die völlige Gefahrlosigkeit des Verbrennens der Patronen im offenen Feuer behauptet wird. Um Klarheit hierüber zu erlangen, hat die Vereinigungsgesellschaft für Steinkohlenbau im Wurmreviere auf der verlassenen Schachanlage Spidell bei Kohlscheid eine Reihe einschlägiger Versuche anstellen lassen. Dieselben ergaben, dass eine mit der Kohle auf brennendes

1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1885 S. 21, 423; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1885 S. 227, 638, 641, 757; Annales des mines 8 S. 195.

Rostfeuer gelangende Patrone von Dynamit, Sprenggelatine oder Kinetit im Allgemeinen keine Explosionsgefahr bietet. Als aber in eine Dynamitpatrone ein Zündhütchen Nr. III so eingesteckt wurde, dass die Zündmasse in die Patrone kam, also wie beim Besetzen eines Schusses, erfolgte eine ziemlich starke Explosion, so dass dicker, schwerer Rauch aus dem 35 Meter hohen Schornsteine hervorkam, die Feuerthür gewaltsam aufgerissen und die Brennschicht aufgewühlt wurde, ohne aber die Roststäbe zu beschädigen. Die Frage ist daher noch nicht als abgeschlossen zu betrachten, bevor nicht umfangreichere Versuche gemacht werden ¹⁾.

Wie bereits früher angegeben ²⁾, erzielt F. Fischer ³⁾ bei Brennwertbestimmungen dadurch eine möglichst gute Verbrennung (vgl. S. 362), dass die in dem silbernen Verbrennungsgefässe A (Fig. 333) entwickelten Gase nach unten durch Rohr i in den flachen Raum c gehen, hier, wie der Querschnitt (s. Nebenfigur) zeigt, durch einen Einsatz gezwungen werden, zunächst bis an die äussere Wandung zu gehen, um schliesslich durch das flache Rohr g zu entweichen. Die Verbrennungskammer wird durch drei Füsse F' am Boden des kupfernen, stark versilberten Kühlgefässes B durch entsprechende Vorsprünge festgehalten.

Fig. 333.

Mit diesem silbernen Apparate sind in der Wasserlinie durch kurze Gummischläuche die Glasaufsätze a und b verbunden. Das Zuführungsrohr a für den vorher getrockneten Sauerstoff ist durch ein aus dünnem Platinbleche gebogenes Rohr r verlängert, welches oben einige kleine Oeffnungen e besitzt. Der Platintiegel d kann unten mit Asbestpappe umgeben werden, um die zu rasche Abkühlung zu verhüten, und ist mit einem Platindrahtnetz o bedeckt. Die bei der Verbrennung der Kohlenprobe entwickelten Gase steigen somit durch das Platinsieb auf, wärmen

1) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1885 S. 253.

2) Dingl. polyt. Journ. 234 S. *397.

3) Vgl. Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 30 S. *42; Ferd. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg).

den durch Rohr *r* zugeführten Sauerstoff vor, mischen sich mit dem durch die Oeffnungen im Rohre *e* eintretenden Sauerstoff und werden durch das ringförmige Blech *v* gezwungen, wieder durch das überragende heisse Drahtnetz *o* an der glühenden Tiegelwand vorbei nach unten durch Oeffnung *i* zu entweichen. Die Abkühlung im Boden *c* und Rohr *g* ist so vollständig, dass die Gase mit kaum $0,1^{\circ}$ über die Temperatur des Kühlwassers durch Rohr *b* entweichen. Die Gase gehen dann zur Bestimmung von Wasser und Kohlensäure durch zwei Chlorcalciumröhren, durch drei Natronkalkröhren, dann zur Bestimmung der nicht völlig verbrannten Stoffe durch ein Rohr mit glühendem Kupferoxyd, und nochmals durch Chlorcalcium und Natronkalk. Der übrig gebliebene Sauerstoff wird durch ein Glockengasometer angesaugt und kann nochmals verwendet werden. Der Raum *C* zwischen dem versilberten Kupfergefässe *B* und dem Holzbehälter *D* ist mit Glaswolle gefüllt. Der versilberte Deckel *n* besteht aus 2 Hälften, deren eine 2 halbkreisförmige Ausschnitte für die Röhren *a* und *b*, eine Oeffnung für das Thermometer *T* und zwei für die versilberte Rührvorrichtung *u* hat. Das Thermometer (von Geissler in Bonn) ist in $\frac{1}{20}$ Grade getheilt, so dass man mittels Fernrohres noch $0,01^{\circ}$ genau ablesen kann. Um die Wärmeübertragung von dem Rührer auf die Umgebung möglichst zu vermindern, sind die beiden letzteren Oeffnungen im Deckel mit kleinen Elfenbeinführungen ausgesetzt; ausserdem sind die beiden Drähte, welche die Scheibe *w* tragen, oben in ein Elfenbeingestell *m* eingeschraubt. Zur Bewegung des Rührers geht eine Seidenschnur *o* über eine von einem Messingbügel (der hier der Deutlichkeit wegen seitlich gezeichnet ist) getragene Rolle, so dass man während eines Versuches aus kurzer Entfernung mittels eines Fernrohres die Thermometer beobachten und dabei den Rührer bewegen kann¹⁾. — Bei Holzkohlen, Torf u. dergl. bleibt im Tiegel kein brennbarer Rückstand. Um die bei

1) Um den Wasserwerth des Apparates zu bestimmen, wurde derselbe völlig zusammengestellt mit 1500 Grm. Wasser von höherer oder niederer Temperatur gefüllt. Z. B. Temperatur der Luft: $14,50^{\circ}$, des Wassers: $20,50^{\circ}$, die des Calorimeters:

Leer	14,64
Gefüllt nach	2	Minuten	20,09
"	"	4	"	20,02
"	"	6	"	19,97
"	"	8	"	19,93
"	"	10	"	19,90
"	"	12	"	19,86
"	"	14	"	19,84
"	"	16	"	19,81

Nach 6 Minuten war also der Wärmeausgleich beendet, die Wärme nahm dann bei jeder Ablesung um $0,03^{\circ}$ ab. Hätte dieser Wärmeverlust nicht stattgefunden, so würde die Temperatur nach 6 Minuten $20,03^{\circ}$ betragen haben (die ersten 2 Minuten dürfen wohl nicht berechnet werden). Um somit den Apparat von $14,64$ auf $19,97^{\circ}$ zu erwärmen, wurde das Wasser von $20,50$ auf $19,97$ bzw. $20,03^{\circ}$ abgekühlt. Der Wasserwerth ist demnach $(0,47 \times 1500) : 5,33 = 132 \text{ W.-E.}$ Im Mittel von 5 in verschiedener Weise ausgeführten Versuchen ergab sich die

Steinkohle bleibende Kohle haltige Asche untersuchen zu können, kleidet man den unteren Theil des Tiegels mit dünnem Platinblech oder Asbestpapier aus, welches nach beendeter Verbrennung mit dem darauf befindlichen Rückstande in ein Verbrennungsrohr geschoben wird, um im Sauerstoffstrome die brennbaren Theile in Kohlensäure und Wasser überzuführen, welche gewichtsanalytisch bestimmt werden. — Zu berücksichtigen ist ferner, dass ein Theil des vorhandenen und gebildeten Wassers im Kühlrohre verflüssigt wird, ein Theil aber gasförmig entweicht. Je nachdem der Brennwerth auf flüssiges oder dampfförmiges Wasser bezogen wird, müssen daher für je 1 Grm. Wasser 610 W.-E. zugezählt oder abgezogen werden, was anscheinend bisher übersehen ist (S. 361). Nach beendeter Verbrennung gibt die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhren die Menge des gasförmigen Wassers. Die Verbrennungskammer wird nun, ohne vorher geöffnet zu werden, wieder mit den Chlorcalciumröhren verbunden, vorsichtig auf etwa 60° erhitzt und trockne Luft hindurch geleitet, welche den Wasserdampf zur Wägung in das Chlorcalciumrohr führt.

Bei Ausführung des Versuches wiegt man die Röhren mit Chlorcalcium und Natronkalk, verbindet sie in entsprechender Weise, wiegt die bei 110° im Stickstoffstrome getrocknete Kohle im bedeckten Tiegel ab, setzt den Tiegel nach Abnahme des Deckels rasch in die trockne Verbrennungskammer A, schraubt den Deckel auf ¹⁾, setzt in das Calorimetergefäß und verbindet Rohr *b* mit den Absorptionsröhren, Rohr *a* mit der Sauerstoffzuführung. Nun giesst man in das Calorimetergefäß 1500 Grm. Wasser, legt die Deckel auf, setzt den Rührer in Bewegung und liest nach etwa 5 Minuten die Temperatur ab. Man lässt dann minutlich 1 bis 1,5 Liter trocknen Sauerstoff eintreten, wirft durch Rohr *a* einen glühenden, 1 bis 2 Milligrm. schweren Holzkohlensplitter ein, und beobachtet unter fortwährendem Rühren die Thermometer mit dem Fernrohre. Ist nach 4 bis 5 Minuten die Verbrennung beendet, so mässigt man den Gasstrom. Nach weiteren 4 bis 5 Minuten ist der Wärmeausgleich erfolgt, so dass die Endtemperatur abgelesen werden kann. Die Absorptionsröhren werden gewogen, das verflüssigte Wasser und der Verbrennungsrückstand in angegebener Weise untersucht.

Verwendet 874 Milligrm. Kohle.

Erhalten:

Kohlensäure	. 2490 Milligrm., entspr. Kohlenstoff	679 Milligrm.
Kohlenoxyd	. 32 „	14 „
Kohlenstoff im Rückstande	16 „
		<hr/> 709 Milligrm.

Zahl 124. Der Wasserwerth des mit 1500 Grm. gefüllten Apparates beträgt somit 1624 W.-E.

Will man den Wärmeausgleich des Apparates mit der äusseren Luft nicht in Rechnung ziehen, so bringt man bekanntlich die Temperatur desselben soviel unter die der Luft, wie sie nach dem Versuch höher ist.

1) Das Gewinde wird mit einem Gemisch von geschmolzenem Paragummi und Vaseline gefettet.

Wasser, gasförmig 104 Milligrm.	} entspr. Wasserstoff 25.5 Milligrm.
.. flüssig 126 ..	
Wasserstoff in den Gasen	0.2 ..
.. im Rückstande	0.5 ..
	<hr/> 26.2 Milligrm.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung der Kohle, verglichen mit der Elementaranalyse:

	Calorimeter	Elementaranalyse
Kohlenstoff	81,12	80,91
Wasserstoff	3,00	3,11
Stickstoff	—	0,91
Sauerstoff	—	7,14
Schwefel	—	0,51
Asche	7,21	7,42

Die Lufttemperatur betrug $14,9^{\circ}$, die Temperatur des Calorimeters $12,81^{\circ}$, die nach 9 bis 10 Minuten erreichte Endtemperatur $16,86^{\circ}$. Danach ergibt sich folgende Wärmeberechnung:

Vom Calorimeter aufgenommen	$4,05 \times 1624 = 6577$	W.-E.
Für Kohlenoxyd $32 \times 2,4 = 77$	} 227	
.. Kohlenstoff $16 \times 8,1 = 130$		
.. Wasserstoff $0,7 \times 28,8 = 20$		
.. die höhere spezifische Wärme der Verbrennungsprodukte	20	
	<hr/> 6824	W.-E.

Für das verflüssigte Wasser sind abzuziehen $0,126 \times 610 = 77$ W.-E.; es bleiben 6747 W.-E. oder für 1 Grm. Kohle $6747 : 0,874 = 7720$ W.-E. bezogen auf Wasserdampf von 15 bis 20° als Verbrennungsprodukt, während die Dulong'sche Formel (vgl. J. 1882. 1130) nur $(81,12 \times 8100 + 2,1 \times 28800) : 100 = 7175$ W.-E. gibt. Die Dulong'sche Formel ist demnach thatsächlich unbrauchbar. Mit 1,4 Proc. Wassergehalt erhält man $(7720 : 1,014) - (1,4 \times 6) = 7605$ W.-E. Im Mittel von drei Versuchen ergaben sich so 7630 W.-E. — Die Verbrennung ist somit bei Steinkohlen zwar nicht ganz vollständig; da aber die Verbrennungsprodukte völlig bestimmt werden und der Brennwerth von Kohlenoxyd und Wasserstoff genau bekannt ist, so kann die dadurch möglichenfalls veranlasste Ungenauigkeit um so weniger in Betracht kommen, als durch Vergleich mit der Elementaranalyse jeder nennenswerthe Fehler völlig ausgeschlossen ist ¹⁾. Will

1) Der etwa erhobene Einwand, dass derartige kleine Proben oft nicht dem wirklichen Durchschnitt entsprechen, trifft keinesfalls zu. Bei der Elementaranalyse verwendet man ja noch kleinere Mengen. Wenn man, wie hier, aus einer grösseren Durchschnittsprobe, etwa 1 Kilogr., zwei Proben von je 1 Grm. zu den calorimetrischen Bestimmungen sowie die zur Elementaranalyse erforderlichen Proben nimmt, so hat man in der Uebereinstimmung der Ergebnisse viel mehr Sicherheit, das richtige getroffen zu haben, als wenn man etwa 100 Grm. zur Verbrennung verwendet, in Folge dessen aber nicht im Stande ist, die Verbrennungsprodukte und Rückstände genau zu bestimmen, so dass die Controle mit der Elementaranalyse fortfällt.

man übrigens auch den Rest der Kohle verbrennen, so braucht man nur durch ein enges Platinrohr eine kleine Wasserstofflamme, deren Wärmeentwicklung leicht genau bestimmt werden kann, auf die Kohle zu leiten.

Th. Drown¹⁾ schlägt vor, zur Aufbereitung der Kokskohlen, die gesiebten Kohlen in eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium zu werfen. Die reinere Kohle schwimmt, Schiefer u. dgl. sinken zu Boden. Zur Wiedergewinnung des Chlorcalciums sollen die Kohlen gewaschen werden. (Nicht neu. F.)

Auf einige Aufbereitungseinrichtungen bezieh. Kohlenwäschen²⁾ muss verwiesen werden.

Hinsichtlich der Kohlenaufbereitung gab auf der Antwerpener Ausstellung die Société anonyme des charbonnages et hauts-fourneaux in Ougrée³⁾ folgende Resultate der Kohlenaufbereitung in chemischer Beziehung:

d. h. also durch die Aufbereitung entfernt man aus der Kohle:

Schwefel	50 Proc.
Phosphor	39
Aschebestandtheile	49

Die Gesellschaft hat zwei Kohlenwäschen in Thätigkeit, deren jede in 8 Stunden 80 Tonnen aufbereitete Kohle, dem Bedarf von vier Batterien Appolt-Oefen entsprechend, liefert. Jede Wäsche erforderte 36 000 M. Anlagekosten; ihre Bedienung besteht je aus einem Maschinisten und einem Aufseher. Die Aufbereitungskosten einer Tonne stellen sich wie folgt:

Abschreibungen	Fr 0,35
Verlust an Kohle im Gebirge	„ 0,80
Kosten der Handarbeit	„ 0,17
Dampf und allgemeine Unterhaltung	„ 0,13
	<hr/> Fr. 1,45

Von grosser Bedeutung ist in Belgien die Kohlenziegelfabrikation; z. B. die der Société anonyme des charbonnages du Hasard. Die „Agglomérés de Houille de Chatelineau“ stellte 2 Sorten aus: eine

1) Philadelphia Meeting 1884; Americ. Inst. of Mining Ing. 1885.

2) Dingl. polyt. Journ. 255 S. *26; 257 S. *95; 258 S. *64.

3) Vgl. Stahl und Eisen 1885 S. 576; Dingl. polyt. Journ. 258 S. 466.

sogen. ordinäre Sorte, welche für Lokomotiven, Dampfschiffe benutzt wird und etwa 4 Proc. Asche und 16 bis 17 Proc. flüchtige Bestandtheile enthält, und eine sog. lavé spécial für Glashütten, Puddel- und Schweissöfen, sowie für Hochöfen. Diese enthält 5 bis $5\frac{1}{2}$ Proc. Asche und 18 bis 19 Proc. flüchtige Bestandtheile. Für den Hausbedarf fabricirt die Charbonnage de forte taille à Montigny Le Tilleul eiförmige Kohlenziegel.

J. Saltery in Wien (D. R. P. Nr. 31 715) will zerkleinerte Erze mit Melasse mengen, in Formen pressen und trocknen. Die erhaltenen Stücke sollen ebenso wie gattirtes Erz auf Metall verarbeitet werden. Auch soll sich die Melasse als vorzügliches Bindemittel für Kohlenklein, Kohlenstaub und Sägespäne behufs Herstellung von Kohlenziegeln (Briquettes) eignen.

Nach G. Bornemisza und W. v. Kopal in Wien (*D. R. P. Nr. 31 664) werden zur Herstellung von Brennstoff in einem Kessel 100 Kilogramm Steinkohlenpech zum Schmelzen gebracht, dann 500 Kilogramm Holzabfälle u. dgl. pflanzliche Abfälle zugesetzt. Diese Mischung wird durch irgend eine Rührvorrichtung innig gemengt, bis dieselbe eine teigartige Beschaffenheit erlangt hat. Dann wird die Masse aus dem Kessel gehoben, auf warmen Steinplatten ausgebreitet, in 50 Millim. breite und dicke, sowie 100 Millim. lange Stücke geformt und gelocht. Die zur Verkokung dieser Stücke dienende Vorrichtung besteht aus einem Drahtnetzcyylinder und einer darin befindlichen Stange, auf welche die durchlochten Stücke hinter einander aufgesteckt werden. Dieser Cylinder wird in die gewöhnliche Retorte eingeschoben, welche in einem gewöhnlichen Retortenofen angebracht ist. Die so verkokten Stücke werden dann in noch warmem Zustande einer nochmaligen Pressung in Formen unterworfen, so dass dieselben die dargestellte durchlochte und an den Ecken abgeschrägte Form bekommen. (Dieser Brennstoff wird sich sehr theuer stellen.)

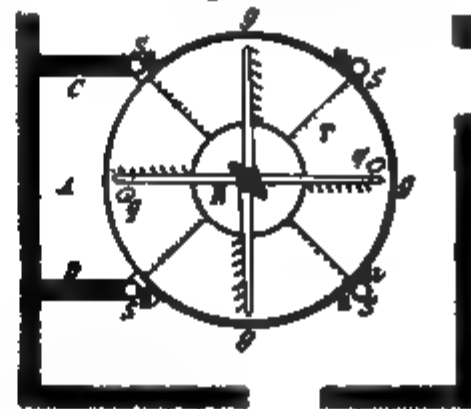
Wenn die aus getrockneter Braunkohle oder aus trockenem Torf hergestellten Presssteine nach ihrem Austritte aus der Presse, also noch warm, in grösseren Mengen verladen werden, so tritt leicht Selbstentzündung ein. Daher gestatten einige Eisenbahnverwaltungen nur den Transport völlig abgekühlter Presskohlen. Man kann nun nach F. A. Schulz in Halle (*D. R. P. Nr. 28 840) diese Abkühlung dadurch erreichen, dass die auf etwa 180 Meter verlängerte, den Presskohlenstrang führende Rinne spiralförmig gewunden und auf Schwellen wagerecht gelagert und befestigt, oder dass diese Rinne in Form einer Schraubenlinie ausgeführt wird, wobei die einzelnen über einander liegenden Gänge in einem passenden Ständer ruhen können; das Ganze ist zum Schutze gegen Witterungseinflüsse mit Ummantelung und Ueberdachung so versehen, dass die Leitrinne dennoch von allen Seiten von Luft umzogen ist. Die Frage entsteht nur, wie der Presskohlenstrang auf so lange Strecken sich frei und doch zuverlässig bewegen kann?

Bei Telleröfen zum Trocknen der Braunkohle macht die ungehinderte Entwicklung und Verbreitung von Staub und Wärme

den Aufenthalt in der Nähe des Ofens und in den angrenzenden Räumen zu einem unangenehmen und gesundheitsschädlichen, wie denn auch die Feuergefährlichkeit eine bedenkliche werden kann. Ferner ist bei solchen Oefen, wo sich der Abzugsschlot für die aufsteigenden Wasserdämpfe in der Mitte befindet, die Zugänglichkeit zum Rührwerke erschwert und durch letzteres der Schlotquerschnitt verengt. Zur Beseitigung dieser Uebelstände schliesst C. Rowold in Meuselwitz (*D. R. P. Nr. 32 935) die zwischen den einzelnen Tellern befindlichen Zwischenräume ab und ordnet den Abzugsschlot seitlich an den Tellern aufsteigend an. Wie in Fig. 334 und 335 zu ersehen, werden an den Tragsäulen *S* des Ofens U-Eisen *u* befestigt, in welche sich die den Ofen umschliessenden gebogenen Blechplatten *g* einsetzen lassen. Für jeden Ringraum zwischen den Trockentellern *T* sind solche Blechplatten vorhanden, welche in

Fig. 334.

Fig. 335.

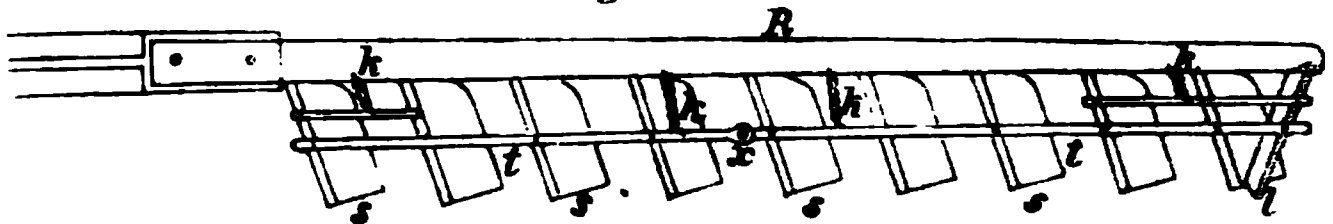


ihrem unteren Theile mehrfach ausgeschnitten sind; diese Ausschnitte werden durch Schieber verschlossen. Die Beobachtung der Trocknung auf den einzelnen Tellern ist durch diese der Höhe nach verstellbaren Schieber nicht gehindert und bei etwa vorkommenden Ausbesserungen lassen sich die Blechplatten *g* leicht aus den U-Eisen herausnehmen. Um den seitlichen Abzugsschlot zu bilden, werden einfach von zwei Säulen *S* bis zur Wand des Gebäudes Mauern *C* und *D* aufgeführt und bleiben für den Abzugskanal *A* dann die Tellerzwischenräume offen. Durch die Verstellbarkeit der Schieber *h* an den übrigen Stellen der Zwischenräume lässt sich für jeden Teller der Luftzutritt regeln.

Da bei Telleröfen ein vollständiges Auf- und Umrühren der Kohle auf den Tellern zur Erreichung einer guten Trocknung Bedingung ist, die Thätigkeit der Rührschaufeln durch Ungenauigkeiten der Tellerbodenfläche sich jedoch nicht überall bis auf dieselbe erstreckt, hat C. Rowold (*D. R. P. Nr. 32 593) die Rührschaufeln beweglich mit den Rührarmen verbunden. Indem die festen Rührschaufeln, wenn sich der Tellerboden durch die Hitze verbogen hat, nicht mehr überall die Bodenfläche bestreichen, bleiben Kohlentheilchen unaufgerührt liegen und bilden diese dann einen schlechten Wärmeleiter für die darüber zu liegen kommenden Kohlentheilchen, oder geben zu Entzündungen Anlass. Andererseits erfolgt bei festen Rührschaufeln durch am Tellerboden vorstehende Niet-

köpfe u. dgl. leicht ein Verbiegen derselben, worauf die vorher beschriebene nachtheilige Wirkung noch in erhöhtem Maasse eintritt. Die Schaufeln *s* (Fig. 336) sind deshalb nicht an dem Rührarme *R* befestigt, sondern sitzen an zwei in der Mitte (bei *x*) gelenkig verbundenen Stangen *t*, welche durch kurze Ketten *k* an den Rührarm *R* gehängt sind. Die Schaufeln *s* sind auch nicht senkrecht zur Tellerbodenfläche, sondern bilden mit dieser einen Winkel von etwa 65° , wodurch eine

Fig. 336.

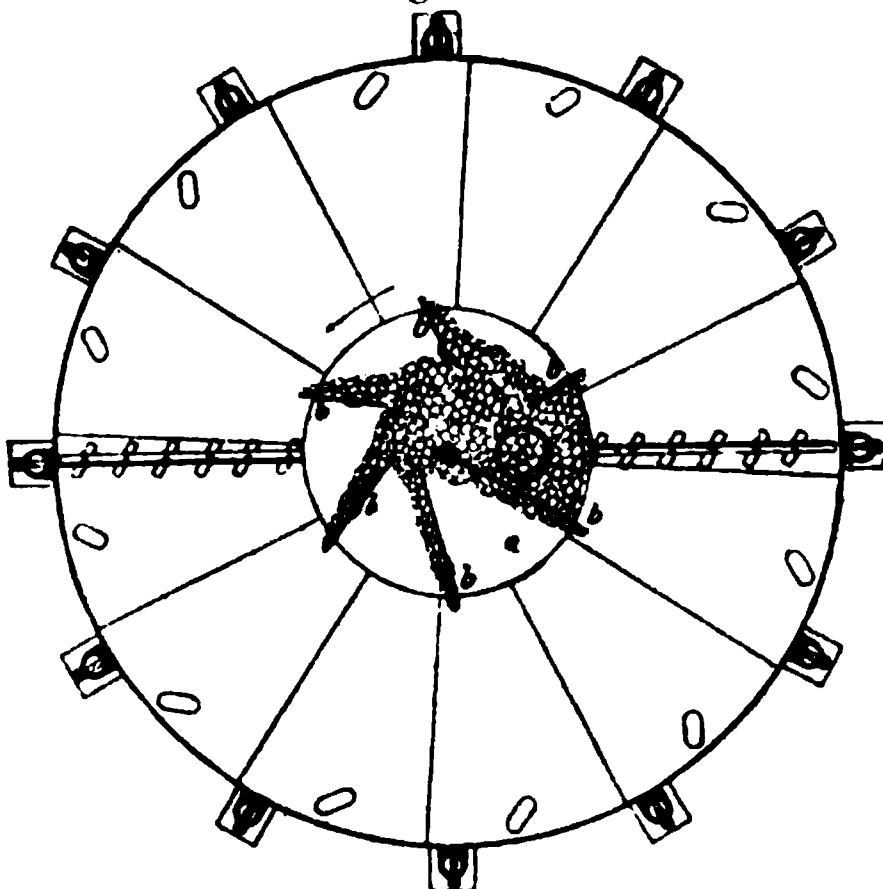


grössere Rührfläche, also ein besseres Durchmischen der Kohlen erreicht ist. Die Schneide der Rührschaufeln ist sichelförmig abgerundet, um ein leichteres Durchziehen derselben in der Kohle zu ermöglichen. Die am Ende des Rührarmes angeordnete Kratze *l* hat den Zweck, die an den Abfalllöchern *q* (vgl. Fig. 335) der Teller *T* sich bildenden Kohlenhäufchen besser zu vertheilen (vgl. D. R. P. Nr. 33 967 u. 33 969).

Bei Entzündungen der trocknenden Kohle in Feuerluft-Rundöfen lässt man mit Erfolg Dampf zum Löschen in den Ofen einströmen. Um nun den Dampf möglichst schnell im ganzen Ofen zu verbreiten, soll nach L. Göderitz in Deuben (*D. R. P. Nr. 32 940) der Dampf in die Tragsäulen des Ofens eintreten, aus welchen derselbe durch Düsenöffnungen in alle Tellerzwischenräume gleichzeitig ausströmen kann.

Bei dem Feuerluft-Rundofen von L. Göderitz in Deuben (*D. R. P. Nr. 32 197) ist, um die Braunkohlen ununterbrochen zuführen zu können, auf der senkrechten Ofenwelle, welche auch die Rührarme trägt, eine gusseiserne Scheibe *a* (Fig. 337 u. 338) befestigt. Ueber

Fig. 337.



derselben sind 6 Abstreichmesser *b* an der Abdeckung des Ofens angeschraubt. Ausserdem befindet sich in der Abdeckung des Ofens und über der Scheibe, zwischen dem ersten und zweiten Abstreichmesser, ein verstellbarer Fülltrichter *c*. Wenn nun der Fülltrichter mit Kohlen angefüllt ist und die senkrechte Ofenwelle in der Richtung des Pfeiles in Drehung gesetzt wird, so dreht sich auch die darauf befestigte Scheibe *a* und nimmt die Kohle im Kreise

mit fort. Jetzt treten die Abstreichmesser in Thätigkeit, welche so angeordnet sind, dass jedes Messer einen gleichen Antheil von der auf der Scheibe liegen bleibenden Kohle von der Drehung zurückhält. Der erste Antheil Kohle lagert sich vor dem ersten Abstreichmesser, der zweite vor dem zweiten Messer u. s. w., bis schliesslich durch die Drehung

Fig. 338.

der Scheibe und durch die von der radialen abweichende Stellung der Abstreichmesser die Kohle von der Scheibe selbst abgeschoben und, gleichmässig vertheilt, je nach der Anzahl der Abstreichmesser, auf den ersten Ofenteller fällt, wo die Weiterbeförderung durch 2 oder 4 Schaufelarme geschieht. Die Regelung für eine Mehr- oder Minderzuführung der zu trocknenden Kohlen geschieht durch das Hoch- oder Tiefstellen des Fülltrichters, wodurch der Abstand zwischen der Scheibe und dem Trichter grösser oder kleiner wird.

H. Diesener in Dobriluck, Lausitz (*D. R. P. Nr. 32 199) will für Braunkohlentrockeneinrichtungen die Verdampfung und die Abführung der frei werdenden Wasserdämpfe von einander trennen, dabei zur ersteren ausschliesslich Wasserdampf, zur letzteren aber Feuerluft verwenden ¹⁾.

A. Zwillinger (D. R. P. Nr. 29 888) will Torf mit überhitztem Wasserdampf verkohlen (vgl. J. 1884. 1166).

Zur Herstellung leicht verbrennlicher Kohle wird nach A. Suckow in Breslau (D. R. P. Nr. 32 960) feingepulverter Grudekoks mit 5 bis 7 Proc. Chilsalpeter vermischt, dann mit 5 Proc. eines Klebstoffes (Stärke u. dgl.) in dickflüssigem Zustande versetzt und das Gemenge sorgfältig umgerührt; die Masse wird hierauf in beliebige Formen gebracht und schliesslich getrocknet.

Der Kohlenanzünder von S. Maschke in Berlin (D. R. P. Nr. 32 962) besteht aus verkohltem Torf als Grundstoff, welcher mit einer aus 93 Th. Colophonium, 2 Th. Naphtalin, 4 Th. Salpetersäure und 1 Th. Phosphor bestehenden Mischung getränkt wird.

Die Steinkohlen aus den Gruben am Flusse Lunwa am westlichen Abhange des Uralgebirges haben einen hohen Aschengehalt, so dass

1) Dingl. polyt. Journ. 257 S. *512.

Lunwakoks aus gewaschenen Kohlen etwa 14,25 Proc. Asche enthält bei 2,29 Proc. Schwefel. Um diese Koks zu entäschern und so für den Hochofenprocess geeigneter zu machen, sollen dieselben nach P. Gladky¹⁾ mit Chlor behandelt werden, so dass die Aschenbestandtheile als Chlorsilicium, Chloraluminium, Eisenchlorid u. s. w. entweichen. Bei der Behandlung von Kokspulver, welches 14,25 Proc. Asche enthielt, mit Chlorgas bei hoher Temperatur ergab sich ein Gewichtsverlust von 12,43 Proc., während die zurückgebliebene Probe jetzt noch 2,24 Proc. Asche enthielt, auffallender Weise aber auch 1,61 Proc. Schwefel. Derselbe ist eben nur zum kleinsten Theile an Eisen gebunden, während der grösste Theil des Schwefels in organischer Verbindung vorhanden ist, welche von Chlor nicht angegriffen wird. Als sehr feines Kokspulver 3 Stunden lang in einem Chlorstrome geglüht wurde, betrug der Aschengehalt 1,62 Proc., aber auch der Schwefelgehalt 1,62 Proc. Größere Koksstückchen verloren nur 6 Proc. Asche. — Um dieses Verfahren nun im Grossen auszuführen, soll der Koksofen am Ende der Entgasung mit Chlor gefüllt werden. (Dieses Verfahren dürfte doch wohl an den Kosten scheitern. Ein Theil des Chlores wird zunächst durch den Wasserstoff der letzten Koksofengase verbraucht; dann sind zur Austreibung von 100 Kilogramm Asche etwa 1000 Kilogramm Salzsäure und Braunstein erforderlich.)

Gibt man nach C. Sachse in Orzesche (*D. R. P. Nr. 30 021) seinem w a g e r e c h t e n K o k s o f e n durchweg einen rechteckigen Querschnitt und nimmt man den Scheitelschlitz entsprechend breit, so fällt die Nothwendigkeit eines Scheitelgewölbes überhaupt fort; die Oefen haben alsdann senkrechte Scheitelwände und erhalten nur an den beiden Enden eine feste Decke zur Aufnahme eines Schienenweges, sind aber sonst in ihrer ganzen Ausdehnung oben offen. Die Scheitelöffnung muss während des Betriebes geschlossen werden; es kann dies in einfacher Weise beispielsweise dadurch bewirkt werden, dass man auf die Seitenwände eiserne Platten auflagert, welche auf der Unterseite mit feuerfestem Thone verkleidet werden, ähnlich wie es bei den Thüren geschieht. Die Fugen zwischen den Platten und den Seitenwänden werden mit Thon verstrichen. Werden diese Deckplatten mit Handhaben versehen, so lässt sich leicht eine Einrichtung treffen, dass sämtliche Platten gleichzeitig abgehoben und wieder zu gleicher Zeit eingesetzt werden; dadurch wird eine stärkere Abkühlung der Oefen vermieden. In ähnlicher Weise kann die Schliessung der Scheitelöffnung durch eiserne Hauben erfolgen. Der Vortheil des neuen Ofensystemes soll darin bestehen, dass unmittelbar nach dem Einbringen der Beschickung diese festgestampft werden kann. Werden ausserdem noch Beschwerungsplatten oder Beschwerungsblöcke angewendet, so wird deren Handhabung durch diese Einrichtung erleichtert. Der durchgreifende Unterschied der neuen Ofeneinrichtung gegenüber allen ähnlichen in Betracht kommenden Systemen besteht darin, dass jederzeit, auch während des Betriebes, durch Entfernung der

1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1886 S. 65.

Deckplatten jeder Theil des Ofens von oben her zugänglich gemacht werden kann (vgl. J. 1883. 1213).

Nach einem weiteren Vorschlage (D. R. P. Nr. 32 200) erhalten die Koksöfen in der Mitte des Scheitels einen durchgehenden Längsschlitz ohne Brücken, welcher an einer Stelle, zweckmässig an einem Ende, auf eine kurze Länge bis auf die volle Weite des Ofens verbreitert wird. Durch die so entstehende rechteckige Oeffnung lässt sich ein Stampfer einbringen, bestehend aus einer eisernen Platte, welche an einer Eisenstange befestigt ist. Da der Längsschlitz die Fortführung der Eisenstange und somit des Stampfapparates bis zum anderen Ende des Ofens gestattet, so lässt sich das Feststampfen der ganzen Beschickung bewirken; ist dies geschehen, so wird der Apparat zur Einführungsöffnung zurückgebracht und dort herausgehoben. Wird die Stampfvorrichtung auf einem Wagengestelle angebracht, welches über den Ofen in deren Längsrichtung sich fortbewegt, so kann das Stampfen mit der für den Grossbetrieb erforderlichen Geschwindigkeit erfolgen. Die Beschickung muss nach deren Einbringung in die Oefen geebnet werden; dies wird gegenwärtig von der Thüröffnung aus mittels langer Krücken bewirkt. Die Arbeit lässt sich vereinfachen, wenn von dem Wagengestelle aus neben dem Stampfapparate eine zweite Eisenstange in den Ofen eingebracht wird, welche ebenfalls dem Längsschlitz entlang geführt werden kann und die an ihrem unteren Ende ein Streicheisen trägt. Wird dieses in der richtigen Höhe eingestellt, so wird durch ein einfaches Fortbewegen des Wagengestelles von einem Ende des Ofens zum anderen das Ebnet der Beschickung bewirkt. Während des Betriebes wird der Längsschlitz durch Deckel geschlossen, welche zweckmässig aus U-Eisen hergestellt werden, dessen nach unten gerichtete Höhlung mit feuerfestem Thone ausgeschlagen ist.

F. W. Lürmann in Osnabrück (*D. R. P. Nr. 29 557 u. 31 660) beschreibt Einrichtungen zur Ausübung von Druck auf Kohlen, welche in wagerechten Koksöfen verkocht werden sollen¹⁾.

H. Aitken in Falkirk (D. R. P. Nr. 28 068) leitet während der Verkokung in den Raum über der Kohle überhitzten Wasserdampf ein und entnimmt die Destillationsprodukte am Boden. Um das Eindringen von Luft in die Coppée'schen und Appolt'schen Oefen zu vermeiden, lässt Aitken die Luft nicht ansaugen, sondern treibt die zur Verbrennung erforderliche Luft in die betreffenden Züge ein, so dass die Oefen unter Druck arbeiten.

Nach J. Mc. Culloch (*D. R. P. Nr. 31 158) ruhen die kreisförmig angeordneten Koksöfen auf eisernen Säulen²⁾.

Nach A. M. Chambers und Th. Smith in Sheffield (*D. R. P. Nr. 31 169) hat der Bienenkorbofen, bei welchem die Destillationsprodukte durch den Boden abgeführt werden, eine luftdicht verschliessbare

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 256 S. *359; 259 S. *550.

2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 257 S. 410.

Thür *b* (Fig. 339 und 340). Um die Kappe des Ofens und dicht hinter die feuerfeste Bekleidung ist ein Rohr *g* gelegt, dessen eines Ende zur Vorderseite des Ofens geführt und dort mit einem Absperrventile *h* versehen ist. Dieses Rohr läuft wagerecht um den Ofen und ist bei *i* mit dem offenen Ende schräg aufwärts durch die Umfassungsmauer geführt,

Fig. 339.

so dass die eingepresste Luft nicht unmittelbar auf die zu verkokende Kohle trifft. In der Sohle des Ofens ist eine Anzahl von Kanälen *n* angebracht, welche entweder offen gelassen oder mit durchlöcherten Steinen *m* bedeckt werden. Alle diese Kanäle *n* laufen gegen den tiefsten Punkt der Sohle zusammen, wo sie mit dem Rohre *o* in Verbindung treten; letzteres ist zu dem Rohre *r* niedergeführt, welches mit irgend einem der bekannten Kühlapparate in Verbindung steht. — Die in das Rohr *g* eingeblasene Luft erwärmt sich in demselben und tritt bei *i* aus. Sind nun alle anderen Oeffnungen des Ofens ge-

Fig. 340.

schlossen, so werden die Verbrennungsprodukte und Gase durch die Kohle nach unten dringen und durch die durchlöcherten Steine *m* und Kanäle *n* zum Rohre *o* und zum Kühlapparate gelangen. Gas braucht in den Ofen nicht eingeführt zu werden, da die durch *i* in den oberen Theil des Ofens einströmende erwärmte Luft zur Fortleitung des Verkokungsprocesses ausreicht. Da das Rohr *i* wagerecht oder etwas nach oben gerichtet ist, so ist der Druck auf die Oberfläche der Kohle gleichmässig und letztere wird angeblich nicht verbrannt wie in den Fällen, wo der Luftstrom abwärts auf die Kohle gerichtet ist. — Ist der Verkokungsprocess eine genügende Zeit fortgesetzt, so kann der obere Ofentheil durch den Kanal *e* mit einem Schornsteine verbunden werden, wobei man die Lufteinströmung entweder absperirt oder durch das Rohr *g* für genügende Zeit Luft eintreten lässt.

H. Herberz in Langendreer (*D. R. P. Nr. 31 906 u. 34 286) schaltet bei Koksöfen mit Gewinnung von Theer und Ammoniak zwischen den senkrechten Zügen und der Gas- bezieh.

Luftzuführung ein Gitterwerk aus feuerfesten Steinen ein, durch welches die Gase zugeführt werden, während gleichzeitig von aussen atmosphärische Luft eintritt. Luft und Gase erwärmen sich an den heissen Steinen des Gitterwerkes, vermengen sich in demselben und entwickeln durch ihre Verbrennung beim Eintritte in die senkrechten Züge die zur Heizung derselben nöthige Hitze. Das Gitterwerk ist nicht, wie bei den Siemens'schen Apparaten, zur abwechselnden Durchleitung von Verbrennungsprodukten und vorzuwärmender Luft und Gasen, auch nicht zur Uebertragung von aussen zugeführter Wärme an die Gase oder an die Luft benutzt, sondern dasselbe findet eine für Koksöfen neue Anwendung, indem gleichzeitig an verschiedenen Stellen Luft und Gase in dasselbe eintreten, welche sich an den Steinen erwärmen, beim weiteren Durchströmen sich mit einander vermengen und beim Eintritte in die Züge zur vollkommenen Verbrennung gelangen.

Th. Bauer in München (*D. R. P. Nr. 28 530, 32 235 u. 32 660) beschreibt Einrichtungen für senkrechte Koksöfen¹⁾.

Die Lothringer Eisenwerke in Ars (*D. R. P. Nr. 32 841) wollen dadurch die schwere Zugänglichkeit der Appolt'schen Koksöfen vermeiden und ausserdem eine leichtere und billigere Verladungsweise ermöglichen, dass sie eine grössere Anzahl senkrechter Oefen *O* (Fig. 341 bis 345) in lang gestreckter Doppelreihe in Unterabtheilungen von je 5 für sich abgeschlossenen Kammer-systemen zusammenbauen. Zwischen diesen beiden Ofenreihen liegen die Feuerkanäle *F* und *f*. Bei

Fig. 341.



Fig. 342.

Verkokung der Kohlen ohne Gewinnung der Nebenprodukte geht der Process in folgender Weise vor sich: Nachdem der Ofen *O* durch die Füllöffnung *a* geladen ist, treten die sich entwickelnden Gase durch die am unteren Ende des Ofens befindlichen Schlitzze *s* in den Heizraum *h*, woselbst sie mit der durch die Kanäle *k* kommenden heissen Luft verbrennen. Die Verbrennungsgase werden am oberen Ende des Heizraumes *h* durch

1) Dingl. polyt. Journ. 257 S. *413.

die Kanäle m nach dem Sammelkanale f_1 abgeführt, von welchem aus sie durch die Hauptkanäle F bezieh. F_1 zu den Kesseln geleitet werden. — Bei Betrieb der Oefen mit Gewinnung der Nebenprodukte sind die Schlitzze s in den Oefen geschlossen und die sich entwickelnden Gase treten durch das Rohr r in das über der ganzen Ofengruppe liegende

Fig. 343.

Sammelrohr R , von wo aus sie nach den Apparaten zur Gewinnung der Nebenprodukte gelangen. Nachdem die Gase von Theer und Ammoniak befreit sind, werden dieselben durch die Rohre z und die Zweigrohre g

Fig. 344.

Fig. 345.

Schnitt IV

2

zwischen je zwei Kammern in den Verbrennungsraum h geführt. Die Sohle dieser Verbrennungsräume h ist durch hohle, feuerfeste Steine d gebildet. Diese Steine d besitzen, entsprechend dem Gasrohre g , Oeffnungen a , durch welche an verschiedenen Stellen die Gase in den Heizraum h eintreten; ferner haben die Gasrohre g noch seitliche Oeffnungen b (Fig. 341), aus welchen die Gase durch die das Rohr g umgebenden Hohlsteine nach den Stirnwänden der Oefen geleitet werden. Beim Austritte der Gase aus den Oeffnungen a und b verbrennen dieselben mit der durch den Kanal k zutretenden heissen Luft. — Die kalte Luft geht durch den vorher von den abziehenden Gasen erhitzten Hauptkanal F , erwärmt sich hier und tritt dann in den Vertheilungskanal f , aus welchem sie durch die Einzelkanäle k in die Verbrennungsräume h unten eintritt, um hier mit dem zuströmenden Gase zu verbrennen. Die Verbrennungsprodukte dagegen treten durch die sich am oberen Ende des Verbrennungsraumes h befindlichen Abzugskanäle m in den Sammelkanal f_1 , von welchem aus sie den Heizkanal F_1 vorwärmen. Der Wechsel in der Luftzuführung wird durch Umstellen von Schiebern erreicht; zu gleicher Zeit müssen die Kanäle F und F_1 abwechselnd mit der Luft bezieh. dem Kamine in Verbindung stehen. Bei Beendigung des Verkokungsprocesses werden

die Thüren *t* der Oefen heruntergeklappt, so dass die Kokssäule durch ihr Eigengewicht auf die schräge Ablösch- und Verladerampe *V* fällt.

C. Otto u. Comp. in Dahlhausen (*D. R. P. Nr. 31 004 u. 32 520) verbinden bei Regenerativkoksöfen die Regeneratoren *R* (Fig. 346 und 347) mit den Luftvertheilungskanälen *v* durch Luftschächte *l*. In

Fig. 346.

Fig. 347 wird die Regelung der Luftmengen, sowie die Umwechslung der Zugrichtung durch die Schieber *s*, in Fig. 346 durch die beiden Wechselklappen *k* bewirkt; hier ist die Stellung der Klappen *k* so gewählt, dass die aus dem Regenerator rechts kommende heisse Luft in beide Luftvertheilungskanäle *v* gelangen kann. Diese Stellung wird man z. B. wählen, wenn man die in den Verbindungskanal *c* gelangenden Gase in dessen ganzer Ausdehnung dadurch vollkommen verbrennen will, dass man durch alle Oeffnungen *o* Luft in denselben eintreten lässt. Die für *v* bestimmten Luftmengen sind durch Stellung der oberen Klappe *k* gegen einander zu regeln. — Diese Verbindung der Regeneratoren mit den Luftvertheilungskanälen *v* und in Folge dessen durch die Luftkanäle *a* und die Oeffnungen *o* mit dem Längszuge *c* befördert durch Zuführung von heisser Luft zu den Gasverbrennungsstellen die vollkommenere Erwärmung der Sohlen- und Seitenzüge.

Fig. 347.

Bei Koksöfen mit zweiräumigen Lufterhitzern können nach Otto u. Comp. (*D. R. P. Nr. 34 341) diese Lufterhitzer zwischen Koksofen, Dampfkesseln und Schornstein eingeschaltet werden. — Bei Verwendung von steinernen Lufterhitzern (Fig. 348 u. 349 S. 1222) ist der

Hauptabhitze kanal A in Zweigkanäle s getheilt, in deren Pfeiler a die Luft aufsteigt, um vorgewärmt in die Luftkanäle L der Koksöfen (vgl. Fig. 346) zu gelangen. — In der durch Fig. 350 und 351 veranschaulichten Ofenanordnung ist die Gasrückleitung G und der gemauerte Luft-

Fig. 348.

Fig. 349.

Fig. 350.



Fig. 351

kanal L auf die Koksöfen gelegt. Das Gas gelangt durch die Röhre r , die Luft durch die Oeffnungen l in die Verbrennungskanäle m , welche über den hier als Beispiel gezeichneten senkrechten Seitenzügen der Umgebung der Koksöfen angebracht sind und entweder über den Widerlagsteinen der Koksöfen-Seitenwände, oder unter denselben liegen können. Die in jeden Ofen einzuführende Gasmenge ist durch einen Hahn, die be-

treffende Luftmenge durch den verschiebbaren Stein s abzumessen. — Man kann auch die Gas- und Luftleitungen vor den Öfen in einem überdeckten Kanale unterbringen. Bei Koksöfen mit wagerechten Seitenzügen treten Gas und Luft in die Abtheilung n (Fig. 352 bis 354) des Sohlkanales, steigen in den Seitenzügen z auf, gehen durch den Verbindungskanal m und durch die andere Hälfte der Seitenkanäle in die Sohlkanalhälfte v und von da durch Oeffnung e in die Luftheritzer. Sind, wie in der Zeichnung, zwei Abhitze kanäle vorhanden, so lässt man Gas und Luft bei den geraden Nummern der Öfen in die rechte Hälfte n des Sohlkanales und bei den ungeraden Nummern in die linke Hälfte v treten.

Die Oeffnungen *i* in den Fülllöchern dienen dazu, um die Gase bei Inbetriebsetzung zur Anwärmung des Ofens unmittelbar in den Kanal *m* zu führen.

Fig. 352.

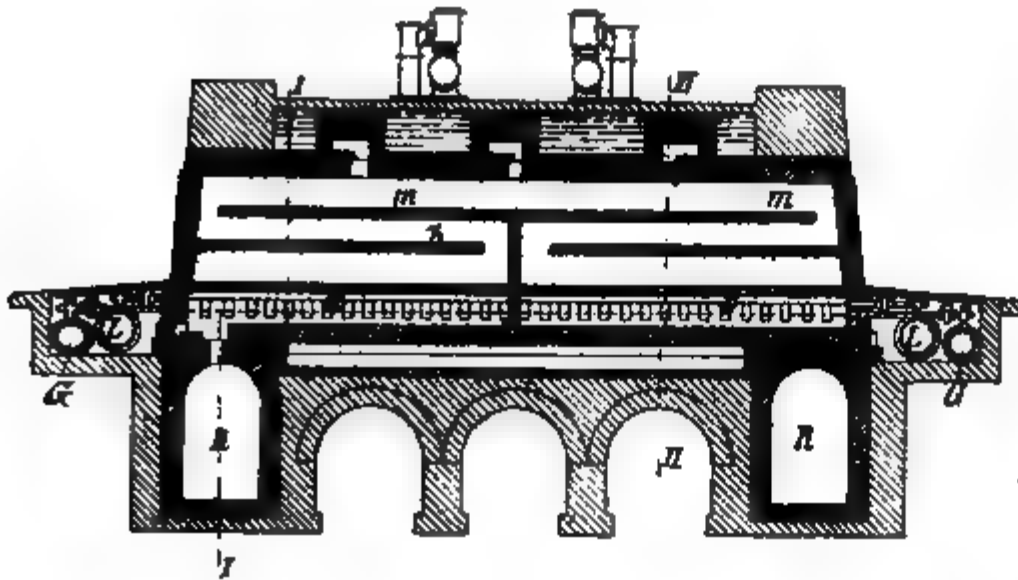


Fig. 353.

Schnitt I Schnitt II

Gebr. Röchling in Saarbrücken (*D. R. P. Nr. 33 956) beschreiben eine Einrichtung zum selbstthätigen Wenden des Zuges bei Koksöfen.

Jameson's Koksöfen (vgl. J. 1884. 1238) wurden zu-

erst in der Fabrik von Gebr. Bell in Cleveland eingeführt; bald nachher fanden dieselben in der Fabrik der Weardale Iron and Coke Company Eingang. Die Betriebserfolge dieser beiden Anlagen waren günstig, da die Arbeitskosten 8,3 Pf für 1 Tonne Kohle nicht überstiegen. Die Ausbeute an Koks war grösser als bei gewöhnlichen Öfen und dieselben enthielten weniger Schwefel. Die Öfen hatten zudem eine höhere Leistungsfähigkeit als die früher verwendeten. Diese günstigen Ergebnisse verursachten eine schnelle Verbreitung des Verfahrens. Von vielen dieser neuen Anlagen begannen aber bald Klagen einzulaufen: Die Ammoniakausbeute war sehr gering, es wurde sehr wenig Theer gewonnen und die Gasableitungsröhren verstopften sich sehr oft durch Bildung von Pech, die Oeffnungen in dem aus Backstein hergestellten Boden des Ofens aber mit Kohlenstaub. Als Hauptursache aller dieser Uebelstände erwies sich nach Jameson¹⁾ das Eintreten von Luft durch das Mauerwerk der Öfen. Diese Luft verbrennt die im Gase vorhandenen Kohlenwasserstoffe sowie auch das Ammoniak. An Stelle von leichtflüssigen Ölen bildet sich Pech in den Abzugsröhren. Die Verbrennung, welche durch die Luft im Inneren des Ofens verursacht wurde, erhöht

Fig. 354



1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 314.

die Temperatur der abzusaugenden Gase, so dass bedeutend grössere Kühlapparate verwendet werden mussten. Durch vollständige Dichtung der Apparate ist es Jameson gelungen, das Gasvolumen von 1 Tonne, welches früher 2265 Kubikm. betrug, auf 340 Kubikm. zu verringern. Dieselben Scrubber und Kühler können daher für mehr als die 6fache Anzahl Oefen Verwendung finden und die Ausbeute an Theerölen hat sich aufs 4fache gesteigert.

Nach H. Simon und W. Smith in Manchester (Engl. P. 1883 Nr. 4871) wird in die Koksöfen oder Gasretorten Dampf mit Kohlenwasserstoffen eingeblasen. Der Sauerstoff soll sich mit dem Kohlenstoff verbinden, der frei werdende Wasserstoff sich zum Theil mit dem Stickstoff, zum Theil auch mit dem Schwefel der Kohle, so dass bessere Koks sich ergeben. Man beginnt mit dem Einblasen etwa um die Mitte des Verkokungs- oder Vergasungsprocesses. Der Dampf wird zweckmässig überhitzt, um eine die Destillation schädigende Abkühlung zu vermeiden: atmosphärische Luft ist ausgeschlossen. Die Zufuhr soll im Allgemeinen 290 Kilogrm. Kohlenwasserstoffe auf 380 bis 410 Kilogrm. Wasser für die Tonne Kohle nicht überschreiten.

Nach Mills¹⁾ zeigt die destructive Destillation von Kohle, bituminösen Schiefern, Wolle o. dgl. immer wiederkehrende Regelmässigkeiten. Es ist wohl sicher, dass Kohle aus Holzsubstanz oder unreiner Cellulose, $nC_6H_{10}O_5$, unter Einfluss von Hitze, Druck und Zeit entstanden ist. Aus Violett's Versuchen über Destillation von Holz geht hervor, dass die Hitze hauptsächlich Wasser abspaltend wirkt und es entspricht $nC_6H_8O_4$ einer Temperatur von etwa 185° und $nC_6H_6O_3$ von 220° ; bei etwa 430° ist der Destillationsrückstand nC_6H_2O ; der Endzustand wäre jedenfalls nC_6 oder $2nC_3$. Auch aus Versuchen von Foster²⁾ geht hervor, dass wahrscheinlich den organischen Substanzen, welche verschiedene Arten Kohle zusammensetzen, eine fundamentale Einheit C_3 zu Grunde liegt und dass bei der Destillation wahrscheinlich ein einfaches Verhältniss des im Theere, im Gase und im freien Zustande abgeschiedenen Kohlenstoffes besteht. Wenn die organischen Substanzen nach nC_3 zusammengesetzt sind, also C_3 als Einheit besitzen, so kann die Vertheilung des Kohlenstoffes im Theer, Gas und rückständiger Kohle nur nach dieser Einheit oder Vielfachen derselben geschehen. Mills findet, dass auch Destillation von Cellulose, Cannose und Wolle immer mit ziemlicher Regelmässigkeit nach dieser C_3 -Einheit oder Vielfachen derselben vor sich geht. Eine Ausnahme hiervon fand sich nur bei der Destillation von Jute, wahrscheinlich weil letztere ziemlich viele aromatische Bestandtheile enthält.

Nach C. Reinhardt wurde zur Bestimmung der Dichtigkeit von Koks dieselbe von grösseren Koksstücken und von Pulver bestimmt (J. 1884. 1257). Koks von Zeche Concordia (Oberhausen) ergab so:

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 325.

2) Prov. of the Inst. of Civil Engineers April 1884.

Specifische Gewichte des porenhaltigen Koks.

1.	40,512 Grm.	ergaben	48 Kubikcentim.;	$s_1 = 0,844$	} $s_1 = 0,8656$ im Mittel
2.	48,540	"	60	" $s_1 = 0,809$	
3.	39,312	"	44	" $s_1 = 0,893$	
4.	38,276	"	44	" $s_1 = 0,869$	
5.	41,073	"	45	" $s_1 = 0,912$	

Volumprocente an Kokssubstanz und Porenraum.

	Kokssubstanz		Porenräume
1.	$v_1 = 43,55$ Vol.-Proc.		$v_0 = 56,45$ Vol.-Proc.
2.	$v_1 = 41,74$ "		$v_0 = 58,26$ "
3.	$v_1 = 46,07$ "		$v_0 = 53,93$ "
4.	$v_1 = 44,84$ "		$v_0 = 55,16$ "
5.	$v_1 = 47,05$ "		$v_0 = 52,95$ "
im Mittel	$v_1 = 44,65$ "	im Mittel	$v_0 = 55,35$ "

Specifisches Gewicht des Koks in Pulverform: $s_0 = 1,938$.

	Kokssubstanz	Porenräume
Maximaldichte	$= 47,05$ Vol.-Proc.;	$52,95$ Vol.-Proc.
Minimaldichte	$= 41,74$ "	$58,26$ "

C. Eitle in Stuttgart (*D. R. P. Nr. 32 590) beschreibt eine K o k s - b r e c h m a s c h i n e.

Licht- und Wärmemessung.

Nach dem Berichte der Commission des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern für Beschaffung von Photometerkerzen haben Versuche mit Kerzen aus anderen Paraffinfabriken als der Rehmsdorfer und aus anderen Stoffen als Paraffin keine besseren Ergebnisse geliefert als die jetzige Vereinskerze schon bietet. Kerzen aus Paraffin, Stearin oder Walrath gaben bei gleichem Dochte und gleicher Flammhöhe fast genau dieselbe Leuchtkraft. Es wird vorgeschlagen, die Vereinsparaffinkerze künftig nur 15 Centim. lang und etwa 50 Grm. schwer anzufertigen, damit der Docht noch genauer als bisher in die Mitte der Kerze kommt. Die Commission ist noch jetzt der Ansicht, dass die Paraffin-Vereinskerze als Lichteinheit beizubehalten ist, da mit derselben gleichmässigere Ergebnisse erzielt werden als mit anderen im Handel vorkommenden Kerzen ¹⁾.

H a n c h a r d - M o r e a u ²⁾ will im Hinblick auf die französische Stearinindustrie für Frankreich ebenfalls die Kerze als Lichteinheit einführen.

W. H. P r e e c e ³⁾ schlägt vor, in Verbindung mit einem B u n s e n ' - s c h e n Photometer eine kleine S w a n ' s c h e Lampe bei bestimmter Stromstärke als Lichteinheit zu verwenden (Vgl. jedoch J. 1884. 1270).

H. K r ü s s ⁴⁾ glaubt, dass durch die von F. v. H e f n e r - A l t e n e c k (J. 1884. 1266) vorgeschlagenen Prismen beim B u n s e n ' s c h e n

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1884 S. 565.

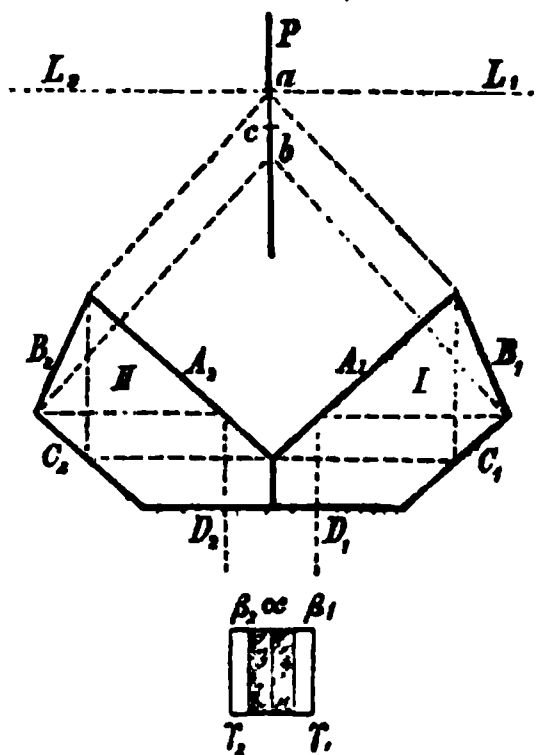
2) Bullet. de Rouen 1885 S. 99.

3) Iron 25 S. 546.

4) Abhandl. des naturwissenschaftl. Vereins zu Hamburg 1884 S. 8.

Photometer Farbenzerstreuung eintritt und will sich daher lediglich durch Anwendung zweier Reflexionsprismen *I* und *II* (Fig. 355) der Spiegelung bedienen. In der Verlängerung der Mittelebene, in welcher die beiden Prismen zusammenstossen, steht der Papierschirm *P*. Die Winkel der Flächen der Prismen gegen einander sind so gewählt, dass

Fig. 355.



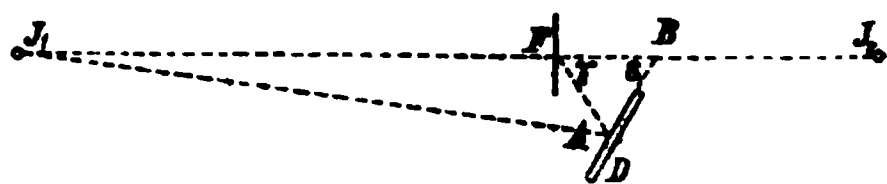
die Strahlen, welche von allen Punkten des Papierschirmes zwischen *a* und *b* senkrecht auf die Fläche *A*₁ des Prismas *I* fallen, an *B*₁, *C*₁ und *A*₁ reflectirt werden und dann senkrecht zur Fläche *D*₁ wieder aus dem Prisma austreten. Ebenso ist der Verlauf der Strahlen in dem zweiten Prisma *II*. Vor den Flächen *D*₁ und *D*₂, welche in einer scharfen Kante zusammenstossen, kann ein Rohr angebracht werden von je nach der Sehweite des Beobachters zu verändernder Länge, an dessen Ende sich eine Blendung mit kleiner Oeffnung befindet, durch welche die Stellung des zu beobachtenden Auges in der Ebene des Papierschirmes fixirt wird. Das Auge sieht dann das Gesichtsfeld durch die Trennungs-

linie α der beiden Flächen *D*₁ und *D*₂ in zwei gleiche Hälften getheilt: die rechte Seite ist das Bild der rechten Seite des Papierschirmes, welche von der einen Lichtquelle *L*₁, die linke Hälfte dasjenige der linken Seite des Schirmes, welche von der zweiten Lichtquelle *L*₂ beleuchtet wird. Dabei fällt das Bild von *a* in die Mittellinie α , die Bilder von *b* in die seitlichen Grenzen des Gesichtsfeldes β ₁ und β ₂. Legt man nun die optische Achse des Photometers durch den Punkt *a* senkrecht zur Ebene des Papierschirmes und fettet das Stück des Papierschirmes von *a* bis *c*, so sind γ ₁ und γ ₂ die Bilder der Grenzen des Fettflecks. Zu beiden Seiten der Mittellinie α findet demgemäss bei der richtigen Einstellung des Photometers vollkommen gleiche Beleuchtung statt und diese Einstellung ist dadurch, dass die mit einander zu vergleichenden Flächen unmittelbar an einander stossen, eine sehr bequeme. — Versuche mit diesem Photometer haben gezeigt, dass damit eine sichere und genaue Einstellung möglich ist. Durch Einsetzen eines ungefetteten Papierschirmes oder nur durch Verschieben des Papierschirmes, so dass der Fettfleck ausserhalb des wirkamen Raumes *a b* liegt, kann man den Apparat leicht in ein Foucault'sches Photometer verwandeln, welches jedoch viel weniger genaue Angaben liefert als das Bunsen'sche Fettfleck-Photometer.

Das sogen. Compensationsphotometer von A. Krüss in Hamburg (*D. R. P. Nr. 34 627) soll den Farbenunterschied zwischen zwei verschiedenfarbigen Lichtquellen, deren Helligkeit mit einander verglichen werden soll, zum Theile ausgleichen. Dies wird dadurch erreicht, dass die eine der beiden Flächen des Photometers, deren Beleuchtung mit einander verglichen wird, wie gewöhnlich unmittelbar durch

die Strahlen der zu messenden Lichtquelle beleuchtet wird, die andere durch einen bekannten bezieh. berechenbaren Bruchtheil derselben Strahlen, zu welchen dann so viel Licht von der Vergleichslichtquelle hinzugemischt wird, dass die Beleuchtung der beiden Flächen gleich ist. Die Einrichtung des Instrumentes ist in Fig. 356 schematisch dargestellt. Die Verbindungslinie $J_1 J_2$ der beiden Lichtquellen J_1 und J_2 steht senkrecht auf der Mitte des Photometerschirmes F . Ferner ist

Fig. 356.



ein Spiegel D unter dem Winkel ϵ gegen die Verbindungslinie $J_1 J_2$ geneigt. Der Photometerschirm F

empfängt dann einerseits unmittelbar, normal auffallend, das Licht von der Lichtquelle J_1 , andererseits auf dem Wege $J_1 A F$ von dem Spiegel D reflectirtes Licht derselben Lichtquelle J_1 , sowie endlich unmittelbar, normal auffallend, die Strahlen der Lichtquelle J_2 . — Es sei die Entfernung $J_1 F$ der Lichtquelle J_1 von dem Photometerschirme $F = x$, diejenige der Lichtquelle J_2 , also $J_2 F = z$, die Strecke $F B = a$, der Winkel des reflectirten Strahles $A F$ gegen die Gerade $J_1 J_2 = \gamma$; dann ist:

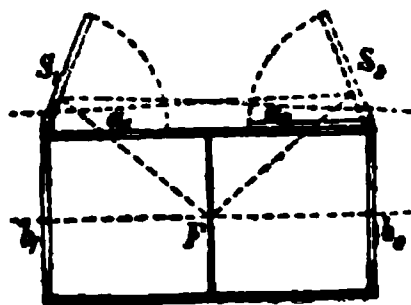
$$\cos \gamma = \frac{2(x + a) \sin^2 \epsilon - x}{(x + a) \sin 2\epsilon}.$$

Bezeichnet man ferner die Länge des Weges des reflectirten Strahles $J_1 A F$ mit $(x + b)$, so ist: $(x + b) = (x + a) \sin 2\epsilon : \sin \gamma$ und endlich das Verhältniss der Helligkeit der beiden Lichtquellen J_1 und J_2 im Falle der gleichen Beleuchtung des Photometerschirmes F von beiden Seiten:

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{x^2}{z^2} \frac{(a + b)^2}{(a + b)^2 - x^2 \alpha \cos \gamma},$$

wo $(1 - \alpha)$ den Lichtverlust durch Reflection aus dem Spiegel $B D$ bedeutet. — Der Spiegel D kann vorn oder hinten seitwärts am Photometergehäuse angebracht werden oder, wie Fig. 357 zeigt, oberhalb desselben. Der Photometerschirm mit dem Fettfleck befindet sich in F , oben auf dem Gehäuse sind zwei Spiegel S_1 und S_2 angebracht, so dass man entweder von der einen. oder von der anderen Seite Licht auf den Photometerschirm reflectiren lassen kann. Die reflectirten Strahlen gelangen durch die Oeffnungen a_1 bezieh. a_2 auf den Photometerschirm. Jeder Spiegel (S_1 bezieh. S_2) kann niedergeklappt werden und verdeckt dann die entsprechende Oeffnung a_1 oder a_2 . Dieses Photometer kann also auch als gewöhnliches Bunsen'sches Photometer benutzt werden. Zum gleichzeitigen Betrachten der beiden Seiten des Photometerschirmes dienen entweder hinter demselben angebrachte Reflexionsspiegel, oder

Fig. 357.



vor demselben befindliche Reflexionsprismen. In die seitlichen Oeffnungen b_1 und b_2 können Dispersionslinsen eingesetzt werden.

F. v. Hefner-Alteneck¹⁾ bestreitet, dass bei seiner Anordnung eine Verzerrung der Bilder oder farbigen Ränder in irgendwie nachtheiligem Maasse auftreten, da es vollständig gleichgültig ist, ob die Ränder des Fettflecks, welche ohnedies krummlinig gewählt sein können und so wie so in starker einseitiger Verkürzung gesehen werden, noch etwas mehr verkrümmt erscheinen würden oder nicht. Ueberdies findet dies in gar nicht bemerkbarem Grade statt und würde auch jedenfalls für beide Seiten des Schirmes in gleichem Grade auftreten, also keinesfalls die Messung beeinflussen. Auch eine Farbenzerstreuung kann in dem Augenblicke, auf welchen es allein ankommt, in der Nähe der Gleichbeleuchtung der beiden Schirmflächen nicht eintreten; denn bekanntlich beruht ja das Bunsen'sche Photometer gerade darauf, dass in diesem Augenblicke der Fettfleck nahezu unsichtbar wird. Jedenfalls ist der Farbenunterschied zwischen Papier und Fettfleck dabei so gering, dass auch das schärfste Auge eine störende Farbenbildung an den Rändern des Fettflecks nicht mehr erkennen wird. Wenn es irgendwie nöthig wäre, könnte ja auch durch den in der Optik in solchen Fällen sozusagen selbstverständlichen Ersatz des einfachen Prismas durch ein achromatisches abgeholfen werden. Die Prismenanordnung von Krüss ist weniger einfach und bedingt für die Lichtstrahlen einen viel längeren Weg, wodurch die Genauigkeit der Lichtmessungen beeinträchtigt wird.

Zur Messung sehr heller Lichtquellen mit dem gewöhnlichen Bunsen'schen Photometer bringt G. Happach²⁾ die Normalkerze dem Photometerpapier näher als sonst (254 oder 262 Millim.) üblich; am bequemsten beträgt diese Entfernung 100 Millim. Man braucht dann keine besondere Theilung auf der Stange, sondern man stellt den Punkt fest, bei dem das transparente Papier beiderseits gleich hell beschienen wird, misst dann die Entfernung desselben von der zu messenden Flamme in Decimeter und multiplicirt die gefundene Zahl mit sich selbst. Beträgt z. B. die Entfernung 400 Millim., also 4 Decim., so ist die Leuchtkraft $4 \times 4 = 16$ Kerzen, bei 1,5 Meter langer Skala hat man 225 Normalkerzen, bei 2 Meter 400, bei 3 Meter 900 Kerzen u. s. w. Man kann also in einer kleinen Stube die grössten Lichtquellen messen, welche sich mit Gas hervorbringen lassen. — Bei so naher Stellung der Normalflamme am Photometerpapiere ist zu berücksichtigen, dass nur die Mitte desselben die maassgebende Beleuchtung erhält; es ist deshalb vortheilhaft, nicht gestreifte Papiere, sondern solche zu wählen, welche in der Mitte einen kleinen runden transparenten Fleck haben. Man verfährt dann in der Weise, dass man zuerst die linke, dann die rechte Seite so einstellt, dass der Fettfleck verschwindet und dass man von den so gefundenen zwei Punkten die Mitte nimmt. Ist das Papier

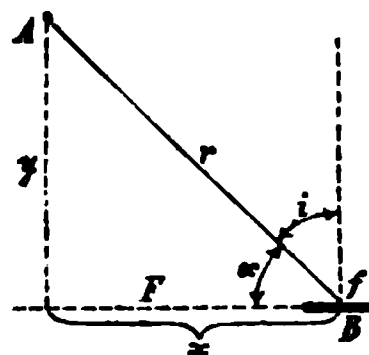
1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1885 S. 28.

2) Journ. f. Gasbeleuchtung 1884 S. 669.

weniger empfindlich, so kommt es vor, dass man für jede Seite des Photometerpapieres den Anfang des Verschwindens und das Ende feststellen muss, oder dass man das Verschwinden einmal feststellt, wenn man den Schlitten von rechts nach links bewegt, und dann auch, wenn man denselben umgekehrt verschiebt. Richtig ist dann für jede Seite die Mitte zwischen diesen gefundenen zwei Punkten. Das Gesamtergebniss ist nun nicht mehr von einer willkürlichen Schätzung abhängig, sondern ist der Durchschnitt von vier genau festzustellenden Entfernungen.

Nach L. Weber¹⁾ ist bei Lichtmessungen die eigentliche Einstellung, d. h. die Beurtheilung gleicher Helligkeit zweier Lichtquellen oder davon beleuchteter Flächen ungleich schwieriger und mit grösseren Fehlern behaftet als die Ausmessung und Berechnung der hierzu nöthig gewesenen Intensitätsänderung der Lichtquellen. Je gleichmässiger bei der Beurtheilung der gleichen Helligkeit durch das Auge beide Flächen beleuchtet sind und je unmittelbarer sie an einander grenzen, um so geringer wird der Einstellungsfehler. Bunsen's Verfahren ist hier unzweifelhaft das wirksamste Hilfsmittel. Auch bei geübten Augen wird aber der Fehler der einzelnen Messung kaum unter 1 Proc. herabgebracht werden können. — Bei Beurtheilung von Beleuchtungsanlagen sollte man nicht bloss fragen, wie viel Normalkerzen haben die Lampen, sondern wie gross ist die Lichtmenge, welche auf den Tischplatz fällt, an dem gearbeitet, gelesen, geschrieben werden soll, oder wie gross ist die Lichtmenge, welche auf die Wand fällt, auf der ein Gemälde, eine Zeichnung oder Landkarte studirt werden soll. Von H. Cohn (Der Beleuchtungswerth der Lampenglocken, Breslau 1885) wird für die Helligkeit eines zum Schreiben oder Lesen benutzten Arbeitsplatzes gefordert, dass dieselbe mindestens 10 Meterkerzen betragen müsse, d. h., dass die von den vorhandenen Lichtquellen auf jenen Tischplatz geworfene Lichtmenge (indicirte Helligkeit) so viel betragen muss, wie von 10 Normalkerzen bei senkrechter Gegenüberstellung aus der Entfernung von 1 Meter hergegeben würde. — Die Berechnung, wie gross die Helligkeit ist, welche von Lampen bekannter Leuchtkraft und Lichtvertheilung für Plätze in gegebener Lage geliefert werden, geschieht nun nach Weber in folgender Weise: An der Stelle *A* (Fig. 358) sei eine Lampe befindlich, von welcher das ebene Flächenstück *F* beleuchtet ist. Im Allgemeinen und streng genommen wird alsdann die für *F* indicirte Helligkeit oder die auf jedes kleinste Flächenelement fallende Lichtmenge von Punkt zu Punkt verschieden sein. Nimmt man jedoch die Ausdehnungen des Flächenstückes so klein gegen die Entfernung *r* von der Lampe, dass kein merklicher Unterschied der Helligkeit auf den einzelnen Stellen von *F* entsteht,

Fig. 358.



1) Elektrotechn. Zeitschrift 1885 S. 24 u. 56.

so kann man von einer mittleren Helligkeit der Fläche und in aller Strenge auch bei beliebig kleinem r von der für den etwa in der Mitte der beleuchteten Fläche gelegenen Punkt B indicirten Helligkeit oder von der auf ein unendlich kleines, bei B liegendes Flächenelement f fallenden Lichtmenge sprechen. Bezeichnet man diese Lichtmenge mit Q , so ist:

$$Q = (J f \sin \alpha) : r^2.$$

Hierin bezeichnet J die für die Richtung AB gültige Intensität der Lampe, d. h. diejenige Anzahl von Normalkerzen (Lichteinheiten), welche an Stelle der Lampe gesetzt werden müssten, um nach der Richtung AB dieselbe Lichtmenge auszusenden; ferner ist α der Höhenwinkel der Lampe über der Fläche f , so dass $\sin \alpha = \cos i$, wenn i Incidenzwinkel des einfallenden Lichtes bezeichnet. f ist der Flächeninhalt des Flächenelementes f . Um sich von der letzteren, für die Helligkeit in B unwesentlichen Grösse freizumachen, kann man statt der obigen Formel auch die folgende setzen:

$$H = (J \sin \alpha) : r^2,$$

worin H die (indicirte) Helligkeit für ein beim Punkte B und in der Ebene F liegendes unendlich kleines Flächenelement f bedeutet. Der für H gefundenen Zahl liegt als Einheit die Meternormalkerze zu Grunde, falls man r nach Meter und J nach Normalkerzen ausmisst. Es würde z. B. für den Fall, dass 1 Normalkerze in 1 Meter Entfernung senkrecht die Fläche f beleuchtete, $\sin \alpha = 1$, $J = 1$, $r^2 = 1$, also $H = 1$ werden. Die Helligkeit, welche als die von der Lampe A für den Punkt B und die Ebene F indicirte bezeichnet werden möge (nach Lambert „iluminatio“), ist nicht zu verwechseln mit derjenigen Helligkeit (der „claritas visa“ Lambert's), welche einem an der Stelle von B befindlichen Gegenstande, z. B. einer Papierfläche, insofern ertheilt wird, als man dasselbe wiederum als selbstleuchtendes oder beleuchtendes betrachten kann. Diese Helligkeit ist allerdings der früheren proportional, aber in ihrem Formelausdrucke noch wesentlich abhängig von der physikalischen Beschaffenheit des Objectes, von seiner Reflexionsfähigkeit. — Die zweite Formel setzt die Ausmessung des Winkels α und der Entfernung r voraus; in der Praxis wird es jedoch meist bequemer sein, dafür die lothrechten und wagerechten Abstände y und x des Punktes B von A auszumessen. Es wird dann $\sin \alpha = y : r$ und $r^2 = (x^2 + y^2)$; mithin erhält man zur Ausrechnung: $H = (J y) : [(x^2 + y^2) \sqrt{x^2 + y^2}]$. Zur weiteren Erklärung dieser Formeln dienen folgende Beispiele.

Beispiel 1: Von einer Glühlampe sei ermittelt, dass dieselbe nach wagerechter Richtung bei gewisser Stromstärke eine Intensität von 32 Normalkerzen besitze. Man habe ferner gefunden, dass ihre Emission unter den von der Horizontalebene an gerechneten Winkeln:

	22,5°	45°	67,5°	90°
bezieh.	0,951,	0,850,	0,707,	0,810
des für die wagerechte Richtung geltenden Werthes betrage, also:				
oder	$0,951 \times 32$	$0,850 \times 32$	$0,707 \times 32$	$0,810 \times 32$
	30,43	27,20	22,62	25,92

Diese Lampe sei über einer Tischfläche bei A angebracht; man wünscht die für den Punkt B und ein in die Ebene der Tischfläche fallendes, daselbst befindliches Flächenelement indicirte Helligkeit H , nach Meterkerzen ausgedrückt, zu kennen. — Nehmen wir an, dass kein passendes Instrument zur Stelle sei, um sofort den Winkel α der Linie AB gegen die Tischfläche in Graden zu messen. Als dann misst man den lothrechten Abstand y etwa $= 0,80$ Meter, den wagerechten Abstand x etwa $= 0,67$ Meter. Hieraus berechnet sich:

$$r^2 = 0,67^2 + 0,82^2 = 0,4489 + 0,6400 = 1,0889,$$

oder $r = 1,044$ und $\sin \alpha = 0,80 : 1,044 = 0,7667,$

woraus α ziemlich nahe $= 50^\circ$ folgt. Dieser Winkel liegt zwischen den Winkeln 45° und $67,5^\circ$, für welche die Emission untersucht ist und 27,20 bezieh. 22,62 beträgt. Begnügt man sich mit jenen vier die Emissionsverhältnisse darstellenden Zahlen, so würde man daraus durch Interpolation für 50° die Zahl 26,2 gewinnen. Die für die Helligkeit des Platzes B in Betracht kommende Intensität J der Lampe ist also 26,2 Normalkerzen, demnach zu Folge der zweiten Formel:

$$H = (26,2 \times 0,7667) : 1,0889 = 18,45 \text{ Meterkerzen.}$$

Beispiel 2: Es sei eine Lampe gegeben, deren Emission nach allen Richtungen als gleich gross und zwar von der Intensität 10 Normalkerzen angenommen werde. Die Lampe befindet sich 0,4 Meter oberhalb einer Tischfläche. Wie gross ist H für ein 0,3 Meter seitlich gelegenes Flächenelement? Die Zahlen sind in diesem Beispiele möglichst bequem zur Rechnung gewählt. Nach der dritten Formel wird:

$$H = (10 \times 0,4) : (0,4^2 + 0,3^2) \sqrt{0,4^2 + 0,3^2} = 4 : 0,25 \sqrt{0,25} = 32 \text{ Meterkerzen.}$$

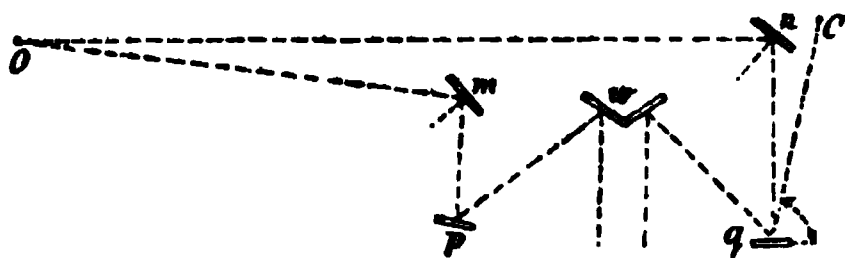
Um diese Berechnung von H zu erleichtern hat Weber eine Curventafel entworfen.

Wybauw¹⁾ in Brüssel hat der Société belge d'électriciens ein neues Photometer vorgelegt, mittels dessen die unmittelbare Vergleichung des elektrischen Lichtes mit der Normalflamme ermöglicht werden soll. Der Grundgedanke dabei ist, dass die zwei zu vergleichenden Flächen beide, aber in verschiedener Entfernung von der elektrischen Lichtquelle beleuchtet werden und dass auf die entferntere und darum schwächer beleuchtete Fläche zugleich noch Licht von der Messflamme fällt, so dass sie dadurch dieselbe Helligkeit bekommt wie die andere Fläche. — Wählt man als Einheit für die Helligkeit die in der Entfernung 1 von der Lichtquelle 1 gelieferte Lichtmenge, so ist die Helligkeit in der Entfernung x von der Lichtquelle mit der Lichtstärke J gegeben durch die Formel $h = J : x^2$. Liefern nun zwei Lichtquellen J und J' in der Entfernung x die Helligkeiten h bezieh. h' , in der Entfernung x_1 aber h_1 und h_1' , so hat man die Proportion:

$$(h - h_1) : (h' - h_1') = \left(\frac{J}{x^2} - \frac{J}{x_1^2} \right) : \left(\frac{J'}{x^2} - \frac{J'}{x_1^2} \right) = J : J'.$$

Das in Fig. 359 skizzirte Photometer enthält nun in einer im Inneren geschwärzten Kammer von 40 Centim. auf 50 Centim. zwei Spiegel m und n , welche unter 45°

Fig. 359.



1) Annal. industr. 1885 S. 779; Dingl. polyt. Journ. 258 S. *69.

gegen die Lichtstrahlen geneigt sind, die von der (elektrischen) Lichtquelle O auf sie fallen. Die von den Spiegeln zurückgeworfenen Strahlen treffen unter gleichem Winkel auf zwei kleine runde Scheiben p und q aus weissem Papier, welche einander völlig gleichen und als Schirme dienen, nach Befinden durchscheinend sind. Auf den Schirm q trifft zu gleicher Zeit etwas gelbes Licht, wenn C eine Carcellampe ist. Dieses weit schwächere gelbe Licht verschwimmt mit dem kräftigeren elektrischen Lichte und die bleibende Färbung ist daher so schwach, dass sie die Vergleichung der beiden Lichtstärken auf p und q nicht erschwert. Man kann auch noch einen Winkelspiegel w hinzufügen, welcher dem Beobachter die Bilder der beiden Schirme p und q zuwirft. — Ist x die Entfernung $O m p$ und $x + b$ die Entfernung $O n q$. J bezieh. C die Lichtstärke von O und C , z die Entfernung $C q$, γ der constante Winkel, welchen der Strahl $C q$ mit dem Schirme q macht. α endlich das Spiegelungsvermögen der Spiegel m und n , so hat der Unterschied in der Beleuchtung von p und q die Grösse $[\alpha J : x^2] - [\alpha J : (x + b)^2]$ und, da dieser gleich der Beleuchtung $C \sin \gamma : z^2$ sein soll, welche q von C erhält, so findet man aus der Hauptgleichung:

$$[\alpha J : x^2] - [\alpha J : (x + b)^2] = C \sin \gamma : z^2$$

$$\text{den Werth . . . } J = \frac{1}{\alpha} \frac{x^2(x + b)^2}{b(2x + b)z^2} C \sin \gamma.$$

Hierin ist α durch den Versuch mittels einer Lichtquelle von bekannter Stärke zu bestimmen. b und α hängen von dem Apparate ab, d. h. sind Constante desselben. x und z sind zu messen. Wäre x constant, so erhielte man für die Lichtstärken zweier Quellen die Werthe:

$$J = MC : z^2 \text{ und } J' = MC' : z'^2,$$

in welchen zugleich $C : z^2$ und $C' : z'^2$ für die Beleuchtung auf p und q maassgebend sind. — Man kann somit leicht mittels der Lichtquelle C die Stärke zweier anderer Lichtquellen oder die Lichtstärke derselben Quelle in verschiedenen Richtungen vergleichen. Die Messung eines elektrischen Lichtes kann dabei in einem gewöhnlichen Zimmer vorgenommen werden. — Bei einem Photometer, in welchem $\alpha = 0.9$ und $b = 0.54$ wäre, gäbe ein Licht von 500 Carcel in 3,76 Meter Entfernung auf den Schirmen die Lichtstärken:

$$\alpha J : x^2 = 0,9 \times 500 : (3,76)^2 = 32 \text{ Einheiten ungefähr,}$$

$$\alpha J : (x + b)^2 = 0,9 \times 500 : (4,30)^2 = 24 \quad \text{,,} \quad \text{,,}$$

so dass die fehlenden 8 Einheiten auf q von einer Carcellampe von 1 Einheit Lichtstärke in einer Entfernung $z = 0,36$ Meter geliefert werden könnte, da dann $C \sin \gamma : z^2 = 0,998 : (0,36)^2 = \text{etwa } 8 \text{ Einheiten}$ wäre. — In diesem Beispiele liefert C etwa $\frac{1}{4}$ des Gesamtlichtes, welches der Schirm q erhält. Jeder Beobachter wird durch Erfahrung finden, welcher Bruchtheil für ihn am günstigsten ist. — Setzt man $C \sin \gamma : z^2 = m (\alpha J : x^2)$, so nimmt die obige Hauptgleichung die Form $(\alpha J : x^2) (1 - m) = \alpha J : (x + b)^2$ an und hieraus findet man: $x = bk [1 \pm \sqrt{1 + (1 : k)}]$, wenn man $(1 - m) : m = k$ setzt. Für

$m = 1/4$ — wie in dem vorausgegangenen Beispiele — würde sich hieraus $x = 3,49$ Meter ergeben. — Bei Messungen im Freien wird man x nicht immer gleich gross, als constant nehmen können. Dann ist auch b nicht constant; doch ändert es sich von einer gewissen Entfernung an nur sehr wenig. Auch die Beleuchtung von p und q wechselt zufolge der sich ändernden Grösse des Einfallswinkels etwas, bei nicht zu nahe stehender Lichtquelle O indessen nicht merklich. Für $b = 0,50$ Meter oder $0,60$ Meter ist eine Aenderung nicht zu spüren von $x = 1,50$ Meter an. — Etwas Aehnliches könnte bei Benutzung des Spiegels w bezüglich des Einfallswinkels der Strahlen nq und Cq gesagt werden. Man beobachtet dann auch nicht eigentlich die Beleuchtung von p und q , sondern das zerstreute Licht, welches p und q gegen den Spiegel werfen. Dass von den Strahlen Cq und nq verschiedene Bruchtheile nach w geworfen werden, ist wenig von Einfluss, da γ sehr nahe 90° ist. Man könnte in der Formel für J den Ausdruck $C \sin \gamma$ durch eine etwas andere Form ersetzen; doch ist dies nicht wesentlich. — Die Formel für J gibt für jeden Werth von x und z mit grosser Genauigkeit die Lichtstärke J . Setzt man: $y = \frac{1}{\alpha} \frac{(x + b)^2}{b(2x + b)} C \sin \gamma$, so wird $J = y(x^2 : z^2)$.

Nun lässt sich y leicht construiren, denn die Formel für y ist die Gleichung einer Hyperbel, von welcher die eine Asymptote parallel zur Y-Achse ist und die Gleichung $x = 1/2 b$ hat, während die andere die Gleichung $y = \frac{C \sin \gamma}{\alpha} \left(\frac{x}{2b} + \frac{3}{4} \right)$ besitzt. Mittels dieser Hyperbel kann man für

alle Beobachtungen mit demselben Photometer zu jeder Abscisse x die Ordinate y finden, welche man dann nur noch mit $x^2 : z^2$ zu multipliciren braucht, um die zu x gehörige Lichtstärke J zu erhalten. — Wendet man, wie bei Foucault's Photometer, durchscheinende Schirme p und q an, so kann man dem Photometer die den Bunsen'schen sich nähernde Einrichtung nach

Fig. 360.

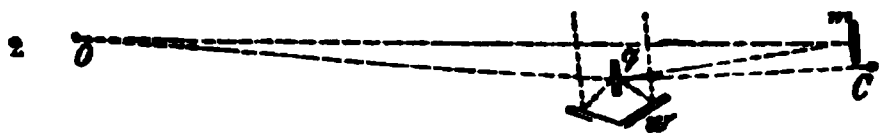


Fig. 360 geben. In dieser wirft O sein Licht unmittelbar auf die eine Seite und mittels des Spiegels m zugleich auf die andere Seite des Schirmes q ; auf letztere fällt auch das Licht von C . Machen Oq und Cq mit q den Winkel γ und ist $Oq = x$, $Omq = x + b$, $Cq = z$, so findet sich für die Lichtstärke J die ziemlich verwickelte Formel:

$$J = \frac{1}{\sin \gamma} \frac{C}{z^2} \frac{x^2(x + b)^2}{(1 - \alpha) x^2 + b(2x + b)};$$

ausserdem ist dieses Photometer wenig praktisch: dass C in die Normale Cq zu q gestellt werden muss, verursacht Schwierigkeiten bei Richtungen, welche sich der Lothrechten nähern. — Die Beobachtungsfehler sind bei diesem Photometer nicht grösser als bei anderen, jedenfalls zufolge des

günstigen Umstandes, dass der eine Schirm q zu $\frac{2}{3}$ oder $\frac{4}{5}$ durch dasselbe Licht beleuchtet wird wie der andere Schirm p .

Bei dem Metallthermometer von E. Wood Upton in Peabody (*D. R. P. Nr. 34 158) wird der Zeiger durch die Ausdehnung oder Zusammenziehung von Metallspiralen bewegt. Damit das Thermometer flach wird, liegt die Achse der Spirale f (Fig. 361 u. 362) parallel zum Zifferblatte a . Das eine Ende der Spirale ist an dem Arme e

Fig. 361.

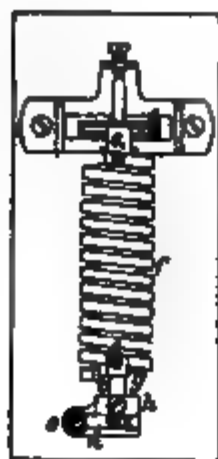


Fig. 362.

befestigt, die damit verbundene Zahnstange e greift in das auf der Spindel c des Zeigers b sitzende Getriebe ein und überträgt damit die veränderte Ausdehnung der Spirale f auf den Zeiger b . Das andere Ende der Spirale wird mittels Schraube s an dem Arme g festgeklemmt. Damit man den Zeiger b bequem einstellen kann, ist der Arm g an einer drehbaren, senkrechten, in dem Stücke h gelagerten Achse v befestigt, an welcher noch ein zweiter Arm n sitzt; letzterer wird zunächst mittels der Schraube z so an der Achse v befestigt, dass der Zeiger b annähernd richtig steht; dann besorgt man die feinere Einstellung durch die Schraube

o , welche ihr Muttergewinde im Stücke h hat und mit ihrem Halstheile im Arme n liegt. Auf dem grösseren Zifferblatte befindet sich ein kleineres, welches für die Maximum- und Minimumzeiger p und p_1 bestimmt ist, die letzteren sind um die Führungshülse der Spindel c drehbar gemacht und werden durch den Ansatz b_1 des Zeigers b nach der einen oder anderen Richtung hin verschoben.

Nach H. F. Wiebe¹⁾ ist es Abbe und Schott in Jena gelungen, drei Glassorten herzustellen, welche sich besser als irgend ein anderes Glas zur Herstellung von Quecksilberthermometern mit unveränderlichem Nullpunkte eignen. Die Zusammensetzung dieser Gläser, von denen sich namentlich das erste leicht vor der Lampe verarbeiten lässt, ist folgende:

	I	II	III
SiO ₂	67,50	69,00	52,0
Na ₂ O	14,00	14,00	—
ZnO	7,00	7,00	30,0
CaO	7,00	7,00	—
Al ₂ O	2,50	1,00	—
BO ₂	2,00	2,00	9,0
K ₂ O	—	—	9,0
	100,00	100,00	100,0

Wiebe hat gefunden, dass Kali und Natron bei der Zusammensetzung von Thermometerglas einander nur ganz vollständig ersetzen

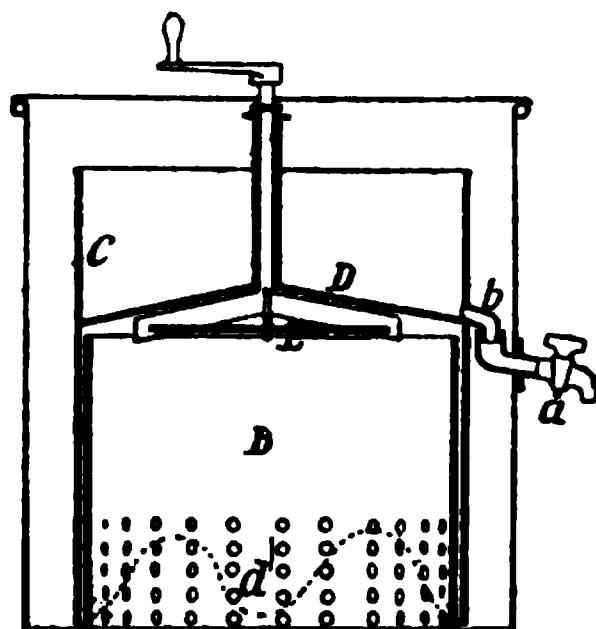
1) Sitzungsber. d. Berliner Akademie d. Wissenschaften 1885 S. 1021.

dürfen, dass dagegen die theilweise Ersetzung unter Festhaltung der übrigen Bestandtheile auf die thermometrischen Eigenschaften nur ungünstig wirkt, indem sie die Nachwirkungserscheinung steigert. Diese Steigerung ist um so grösser, je mehr sich das Verhältniss der Alkalien zu einander der Gleichheit nähert (vgl. J. 1884. 1278).

Ozokerit, Paraffin, Wachs und Stearin.

Zur Befreiung des durch Schmelzen des Wachsellenbaues und Abgiessen mit kaltem Wasser enthaltenen Rohwachses von den noch anhaftenden Nymphenhäuten, Schmutz u. dgl. bringt W. Schüller in Köln (*D. R. P. Nr. 33 777) den in Fig. 363 dargestellten Apparat in Vorschlag. In einem aus Weissblech hergestellten, mit dem Abfluss-

Fig. 363.



hahne *a* versehenen Kessel *A* wird ein Cylinder *B* von etwa $\frac{3}{4}$ der Höhe des Kessels *A* eingelöthet, welcher am Boden ringsum siebartig durchlocht ist. Ein zweiter höherer Cylinder *C* umschliesst den Cylinder *B* dicht und ist mit einem Siebe *D*, einer Rührvorrichtung *E* und der Abflussröhre *b* versehen, welche genau in die Abflussröhre *a* des Kessels *A* passt. Der Cylinder *C* ist unten wellenförmig ausgeschnitten, wie bei *d* punktiert gezeichnet ist, wodurch die Sieböffnungen des Cylinders *B* theilweise freigelassen sind. Die Abflussröhre *b* wird am besten so angebracht, dass dieselbe mit dem höchsten Punkte des Siebes *D* gleich steht; jedoch kann dieselbe auch am Auslaufe dieses Siebes angebracht werden. — An Stelle des Siebes *D* lässt sich auch ein engmaschiges Kupferdrahtgestelle anwenden. Wird das Sieb *D* aus Weissblech mittels eines Durchschlages hergestellt, so ist dasselbe beim Einlöthen so zu stellen, dass die rauhe, einer Reibe gleichende Seite nach oben hin kommt. Das Sieb soll einer Reibe gleichen, um dem flüssig werdenden Wachs leichter den Weg nach oben zu bahnen, ebenso wie die Kegelform desselben ganz unbedeutend zur Trennung des flüssigen Wachses von den Nymphenhäuten beiträgt. Die im Cylinder *B* angebrachten kleinen Oeffnungen haben den Zweck, eine Dampfspannung zu verhindern, welche das auf der Wasseroberfläche schwimmende Wachs leicht über den Rand des Kessels schleudern würde. Das im Cylinder *C* angebrachte Rührwerk dient dazu, das eingefüllte Rohwachs zeitweilig in Bewegung zu versetzen und dadurch ein schnelleres Abscheiden des Reinwachses ermöglichen zu können, sowie das Sieb frei von andrängenden Nymphenhäuten zu halten. — Zum Zwecke des Wachs auswaschens oder Auslassens wird der Cylinder *B* mit Rohwachs gefüllt, der Cylinder *C* übergeschoben, so dass die Verbindung der Ausflussröhren *a* und *b* hergestellt ist, und

in den Apparat kaltes oder warmes Wasser gegossen, so dass dasselbe etwa 20 Millim. über den höchsten Punkt des Siebes zu stehen kommt. Hierauf bringt man den Apparat ans Feuer und erhitzt den Inhalt desselben bis auf den Siedepunkt. Ist letzteres erreicht, so treten alsbald schon kleine Wachsaugen auf die Oberfläche des Wassers. Das unter dem Siebe flüssig werdende Wachs drängt immer stärker nach oben auf die Wasserfläche und in ungefähr 20 Minuten ist der grösste Theil des Waxes von den Nymphenhäutchen geschieden. Während der Siedezeit setzt man das Rührwerk einige Male in Bewegung. Mit dem bei *a* ablaufenden Wasser kommt auch das flüssige Wachs in ein untergestelltes Geschirr, welches sammt Inhalt wieder erwärmt wird, um das Wachs nochmals zum Sieden zu bringen, wobei dasselbe mit einem Löffel abgeschäumt wird. — Ist das Wachs von den wenigen so noch anhaftenden Schmutztheilchen durch dieses Abschäumen befreit, lässt man dasselbe an ruhiger Stelle im Geschirr erkalten; die gebildete Wachsscheibe wird dann ausgehoben und mit Tuch abgetrocknet, mit einem Messer die unten an der Scheibe sitzende dünne Schmutzschicht abgeschabt und das für technische, medicinische u. dgl. Zwecke reinste Wachs ist gewonnen.

Nach A. Saytzev¹⁾ gibt Oleïnsäure bei der Oxydation mit einer Lösung von Kaliumpermanganat Azelainsäure $C_7H_{14}(COOH)_2$. In alkalischer Lösung bildet die isomere Oleïnsäure und die Elaidinsäure auch zwei isomere Dioxystearinsäuren: $C_{18}H_{34}O_2 + O + H_2O = C_{18}H_{36}O_4$. Oxystearinsaures Natrium, $NaC_{18}H_{35}O_4$, erhält man durch Sättigen der Oxystearinsäure mit Natronlauge.

Nach R. H. Chittenden und H. E. Smith²⁾ ist die Bestimmung der Palmitinsäure in *Myrica cerifera* mittels der Baryum-, Calcium- oder Bleiverbindung ungenau, weil diese von Wasser und von essigsäurehaltigem Alkohol zersetzt und von absolutem Alkohol beträchtlich gelöst werden; die Säure wurde vielmehr nach dem Verseifen des Glycerids u. s. w. mit Salzsäure ausgeschieden, mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol gelöst und nach Verjagung des letzteren gewogen. — Die ausschliessliche Bildung eines der 3 Palmitine aus Palmitinsäure und Glycerin (nach Berthelot) lässt sich selten erreichen; dagegen kann man die entstehende Mischung der 3 Palmitine mittels Alkohols trennen: 100 Th. desselben lösen nämlich bei 21° 0,0053 bis 0,043 Th. Tripalmitin, bei 20° 0,2097, bei 27° 0,5040 Grm. Dipalmitin und bei 21° 4,1351, bei 22,5° 5,3060 Th. Monopalmitin. Letzteres krystallisirt aus Aether in rhombischen Platten, schmilzt bei 63° und erstarrt bei 63,25 bis 62,75°. Dipalmitin schießt aus Aether in warzigen Krystallen, schmilzt bei 61° und erstarrt bei 57° (zuweilen Schmelzpunkt 49°, Erstarrungspunkt 47° und 48°). Tripalmitin bildet keine gut ausgebildeten Krystalle, schmilzt bei 61° (auch 63° und 64°) und erstarrt bei 45,5° (auch 45° und 47°); der Schmelzpunkt wechselt mit der Schnelligkeit des Erhitzens, der vorangegangenen Abkühlung u. s. w.

1) Journ. der russ. phys.-chem. Gesellschaft 1885 S. 417.

2) Amer. Chem. Journ. 6 S. 217.

Verzeichniss der Theerschwefelereien der Provinz Sachsen und deren Betrieb im Jahre 1884 ¹⁾.

Firma bez. Besitzer	Lage der Schwefelerei	Zahl der Retorten		Verbrauchte Kohle		Prodn- cirter Theer Kilogramm.	Erbaut im Jahre
		liegend	stehend	zum Feuern Hekt.	zur Ver- schwee- lung Hekt.		
A. Riebeck'sche Montanwerke, Action-Gesellschaft in Halle	Reussen	1	1	619 200	1 154 850	6 210 000	1863/80
	Döbris			89 295	140 780	520 000	1879
	Theissen			73 810	119 160	485 000	1877
	Gaumnitz			464 680	848 330	3 900 000	1878/81
	Tackan			265 640	498 220	1 900 000	1882/83
	Wildschütz			276 140	509 410	1 960 000	1877/78
	Runthal			137 390	188 088	755 000	1870/71
	Gosserau			157 700	235 240	950 000	1879/80
	Webau			424 430	846 889	4 260 000	1870/82
	Tentschenthal			165 290	307 100	1 400 000	1873/74
	Oberröblingen			428 780	752 740	2 520 000	1875/82
Sächsisch-Thüringische-Action- Gesellschaft für Braunkohlen- Verwerthung in Halle	Oberröblingen			24 990	36 840	140 000	1873
	Gerstewitz			426 015	620 080	3 472 550	1856
	Aupitz			167 045	282 625	1 812 800	1880
	Taucha			220 176	314 985	1 593 000	1871
	Teuchern			183 145	201 560	1 151 700	1868
Werschen-Weissenfelder-Braun- kohlen-Action-Gesellschaft in Weissenfels	Schortau			249 733	255 234	1 220 250	1871
	Köpen u. Wähltz						
	Gerstewitz			511 983	629 254	3 553 500	1868/84
Waldauer - Braunkohlen - Indu- strie-Action-Ges. in Zeitz	Kentschen						
	Waldau			244 480	310 720	1 200 000	1871/73
	Stolzenhain			77 811	87 710	347 270	1871/72
Zeitzer Paraffin- und Solaröl- Fabrik in Halle	Waldau			131 746	179 616	700 000	1883/84
	Aue			225 038	308 211	1 300 820	1862
	Bröditz			116 501	173 867	970 325	1872
Vereinigte Sächsisch-Thürin- gische Paraffin- und Solaröl- Fabriken in Halle	Bröditz			109 118	151 921	701 275	1872
	Unterwerschen			77 610	110 840	550 000	1869/79
	Döllnitz			25 490	18 440	159 870	1864
Dörstewitz - Rattmannsdorfer Braunkohlen-Ind.-Ges. i. Halle	Reussen			89 645	117 575	535 641	1879/80
	Wansleben			289 785	576 250	2 330 971	1877/83
	Wansleben			84 149	80 804	335 654	1864/72
E. Koch u. Co.	Dörstewitz			379 738	557 350	1 679 868	1869/79
	Rattmannsdorf						
H. O. Schmidt in Zeitz	Schelkau			105 000	165 000	950 000	1875
	Weickelsdorf			60 000	70 000	300 000	1871
Billing u. Co. in Halle	Unterwerschen			206 240	208 760	1 088 560	1869/70
	Lagnitz			102 374	113 800	520 935	1882/83
R. Herrmann in Zeitz	Langenbogen			110 501	313 677	1 843 527	1877/83
	Näthern			68 490	112 884	402 080	1871
Consolidirte Hallesche Pfänersch. Georg Zimmermann in Neukirchen	Cöchstädt			67 600	66 200	325 900	1872
	Rattmannsdorf			39 135	61 335	261 870	1871
F. A. Köttwitz in Teuchern	Teuchern			63 877	82 186	456 082	1866
	Oberröblingen			11 000	7 580	395 500	1872/76
Gewerkschaft Grube Laura	Wildschütz			25 200	71 400	255 000	1884
	Wildschütz						
Hugo Carlson in Wildschütz	Nachterstedt			116 500	116 575	506 950	1884
	Nachterstedt						
Grube Concordia in Nachterstedt	Wansleben			116 232	147 299	755 862	
	Wansleben						

1) Zeitschrift f. Paraffinindustrie 1885 Nr. 6; vgl. Wagner-Fischer: Handbuch der chemischen Technologie S. 975.

Verzelohnies der Mineralöl- und Paraffin-Fabriken der Provinz Sachsen und deren Betrieb im Jahre 1884.

Firma der Fabrik 1884	Ort	Verar- beiteter Theer Kilogramm.	Zur Aufarbei- tung ver- brauchte Kohle Hekt.	Un- gefährtes Anlage- kapital Mark	Erbaut im Jahre
A. Riebeck'sche Montanwerke, Actien-Gesellschaft in Halle	Webau . . Reussen . . Oberröblingen	13 317 900 7 235 500 5 150 200	530 906 115 122 92 851	450 000 105 000 125 000	1861 1882 1879
Sächsisch-Thüring. Actien-Gesellschaft für Braun- kohlenverwerthung in Halle	Gerstewitz . Teuchern . .	6 378 350 2 478 050	406 279 144 745	760 000 500 000	1856 1865
Werschen-Weissenfeller Braunkohlen-Actien-Gesell- schaft in Weissenfels	Köpsen . .	4 524 425	207 829	500 000	1858
Vereinigte Sächsisch-Thüring. Paraffin- und Solaröl- Fabriken in Halle	Döllnitz . . Aue bei Zeitz	3 993 559 3 562 927	222 555 301 641	750 000 750 000	1856 1864
Zeitser Paraffin- u. Solaröl-Fabriken in Halle Waldaner Braunkohlen-Industrie-Actien-Gesellschaft in Zeitz	Waldau . . Zeitz . . .	2 554 670 2 060 573	149 010 106 706	600 000 250 000	1873 1863
Heinrich Otto Schmidt in Zeitz	Ratmannsdorf	1 674 277	65 576	339 000	1863/81
Dörstewitz-Ratmannsdorfer Braunkohlen-Industrie-Ge- sellschaft in Halle	Oberröblingen	1 321 000	73 300	300 000	1864
Bunge u. Corte in Halle	Halle . . .	1 293 533	38 880	180 000	1867
Billing, Damm u. Co. in Halle	Wildschütz .	830 895	45 000	180 000	1858
Hugo Carlson in Wildschütz					
	Summa:	56 375 859	2 500 400		
	Gegen 1883	55 016 691	2 487 968		

veränderungen nicht vorkommen, und er bei weitem nicht so schnell, als der eiserne, der Amortisation unterliegt. Ob diese Ansichten durch die gerade im laufenden Jahre mehrfach unternommenen vergleichenden Versuche eine Aenderung erfahren werden, muss dahin gestellt bleiben.

Zum Reinigen von Paraffinöl wird nach G. T. Beilby in Midcalder (Engl. P. 1885 Nr. 13 446) das Paraffinöl mit Schwefelsäure, dann mit Natronlauge behandelt und schliesslich mit einer Lösung von Natriumhydrat in Aethyl- oder Methylalkohol in geschlossenen Gefässen gemischt. Aus dem sich oben abscheidenden Oele sowie aus der die Verunreinigungen aufgenommenen Lauge wird nach geschehener Trennung der Alkohol durch Destillation wieder gewonnen.

Die Abscheidung von festem Paraffin aus den bei der Destillation bituminöser Schiefer erhaltenen Oelen ist ein Krystallisationsprocess mit nachheriger Filtration und Trennung des festen Produktes von den Oelen. Durch fractionirte Destillation des theilweise gereinigten Schieferöles erhält man eine angereicherte Lösung von Paraffin in Oel; letztere wird in Schottland allgemein in grossen, etwa 30 Centim. tiefen Schalen an der Luft abgekühlt, wobei man eine feste Masse erhält, welche alles Oel (70 Procent der festen Masse) einschliesst. Um das feste Paraffin von Oel zu trennen, werden diese Kuchen zerbröckelt und die dickflüssige Masse in einer Filterpresse behandelt. Das Produkt nennt man in Schottland allgemein „hard scale“. Aus dem Mutteröle erhält man durch weitere Abkühlung bis auf 0° eine weitere Krystallisation von Paraffin. Diese Abkühlung geschieht gewöhnlich in einer eisernen Drehtrommel, welche mit kalter Salzlösung gefüllt ist und in eine mit Oel gefüllte Kufe eintaucht. Beim Drehen der Trommel bildet sich auf derselben eine Kruste von Paraffin, welche beständig durch Schabmesser entfernt und nachher ebenfalls in einer Filterpresse behandelt wird. Der Nachtheil dieser sowie aller anderen bis jetzt verwendeten Verfahren zur Abkühlung von Oelen besteht darin, dass letztere zu schnell von statten geht. Wie bei der Krystallisation in wässriger Lösung entstehen bei schnellem Abkühlen nur kleine Krystalle, welche eine grosse Menge des bei der niederen Temperatur dickflüssigen Oeles einschliessen. Eine langsame regelmässige Abkühlung ist daher zur Darstellung harter Paraffinkrystalle von grösster Wichtigkeit. G. Beilby¹⁾ hat nach diesem Principe einen Kühlapparat für Paraffinöle construirt, dessen Zellen, in denen das Oel abgekühlt wird, ziemlich hoch sind, aber nur von geringer Breite. Je 10 Zellen sind an einander gebaut und durch Zwischenräume, durch welche abgekühlte Salzlösung fliesst, getrennt. Am Boden jedes einzelnen Oelgefässes befindet sich eine wagerechte Schraube, welche den abgesetzten Kuchen von festem Paraffin zerbröckelt und aus dem Gefässe schafft. Das Paraffin wird dann in einer Filterpresse von dem anhaftenden Oele getrennt. In der Fabrik in Oakbank werden in 4 Kühlern, von welchen jeder 10 einzelne Zellen enthält, täglich 360 Kubikmeter Oel abgekühlt.

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. *321.

Jeder dieser Kühler enthält 360 Kubikmeter und die Abkühlung dauert 4 Tage. — Das Gebäude, in welchem der Apparat aufgestellt ist, wird durch eine doppelte Mauer sowie ein doppeltes Dach auf möglichst niedriger Temperatur gehalten.

Auf der Erfinderausstellung in London 1885 war nach W. Smith¹⁾ die Destillation von Theer und von bituminösen Schiefern zur Darstellung von Paraffin durch folgende Häuser vertreten: Joung's Paraffin Light and Mineral-Oil Company, Limited, stellte bei der Paraffinölfabrikation erhaltene Zwischen- und Endprodukte aus. Die Firma erzeugt auch Oxalsäure durch Behandlung von werthloseren Oelen mit Salpetersäure, sowie Alaun (aus der Abgangssäure), Ammoniumsulfat und Eisensulfat. Folgende Angaben über die jährliche Erzeugung in Tonnen engl. der Unternehmung, welche 14 Schiefergruben besitzt, 3700 Arbeiter und Beamte beschäftigt und über 9000 Pferdekraft Betriebskraft verfügt, sind von Interesse:

Destillirter Schiefer	500 000
Rohöl	72 000
Brennöl	30 000
Naphta	4 000
Schmieröl	9 000
Festes Paraffin	6 000
Kerzen	4 000
Ammoniumsulfat	4 000

Joung und Beilby stellten Modelle von zur Destillation bituminöser Schiefer verwendeten Apparaten aus, ebenso ununterbrochen arbeitende Destillirblasen zur fractionirten Destillation und Condensation von Paraffinölen, ferner ein neues Luftthermometer für die Destillirblasen und Zeichnungen von neuen Apparaten zur Abkühlung von Oelen bei der Paraffindarstellung. Neben der hohen Ammoniakausbeute hat G. Beilby's Verfahren namentlich für Gaserzeugung Vortheile. Zur Nutzbarmachung der Wärme der Retortengase beim Abkühlen dient ein neuer Kühler, in welchem heisse, mit Wasserdampf gesättigte Luft zur Speisung der Retorten erzeugt wird. — Die Paraffinöldarstellung stammt vom J. 1850, als Joung sein Patent erhielt. Eine grosse Verbesserung von J. Joung vom J. 1867 bestand darin, die Retorten nur auf dunkler Rothglut zu halten. Ein weiterer wichtiger Fortschritt war das Patent von Joung und Beilby vom J. 1881, in welchem Verbrennung des Destillationsrückstandes in einer Atmosphäre von Wasserdampf vorgeschlagen wird. Es sollen jetzt 2000 Retorten zur Destillation von jährlich 750 000 Tonnen Schiefer nach diesem Systeme errichtet und für jede Tonne Schiefer 6,24 Kilogramm Ammoniumsulfat erhalten werden, entsprechend einem jährlichen Gewinne von 937 000 M.; dazu kommen noch 800 000 M. für Mehrausbeute an Paraffin. Die Oeldestillationsapparate von Joung und Beilby bestehen aus langen, in Abtheilungen ge-

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 469.

trennten Kesseln; jede Abtheilung ist mit eigener Kühlvorrichtung versehen.

Der Midcalder wurde früher durch die Abwässer der Oakbank Company's Paraffin-Oil-Works sehr stark verunreinigt, so dass das Flusswasser im Liter 54 Milligrm. Paraffinöl enthielt. Das Werk verarbeitet jetzt täglich 500 bis 600 Tonnen Boghead Shale mit einem Ausbringen von 11 bis 12 Proc. Rohöl und 0,2 bis 0,4 Proc. Ammoniak in 5 bis 6 Meter hohen und 0,5 Meter weiten lothrechten Retorten, welche in ihrer unteren, stets weissglühenden Hälfte aus feuerfestem Thone, in dem oberen, dunkelrothwarm gehaltenen Theile aus Gusseisen bestehen. Die Retorten sind unten mit einem eisernen, kegelförmigen Ansatzrohre versehen, das 15 bis 20 Centim. tief in Wasser eintaucht. Dadurch verdampft das Wasser theils in die Retorte, theils in die Atmosphäre und reicht diese Verdampfung aus, alle Abwässer, nachdem man sie in Klärbehältern hat absetzen lassen, zu verdampfen, so dass jetzt keine mehr in den Fluss abgelassen werden ¹⁾).

Zur Beurtheilung von Ozokerit werden nach B. Lach ²⁾ in einer tarirten Schale 100 Grm. Erdwachs mit 20 Grm. rauchender Schwefelsäure so lange unter Umrühren auf 170 bis 180° erwärmt, bis keine Schwefligsäure mehr entweicht. Durch Zurückwiegen findet man den Verlust durch Verflüchtigung. Nun werden 10 Grm. bei 140° getrocknete Blutlaugenrückstände eingerührt, nach dem Erkalten wird 0,1 der Gesamtmenge in einem getrockneten gewogenen Filter in einen Extractionsapparat gebracht und mit bei 60 bis 80° siedendem Benzin ausgezogen. Das Ausbringen an gebleichtem Wachs findet man durch Zurückwiegen des getrockneten Filters, oder durch Verdunsten des Benzins und Wägen des gelösten Wachses. Je nachdem man nun auf gelb, weiss oder extrafein arbeitet, kann man den Zusatz an rauchender Schwefelsäure dem Grossbetriebe anpassen. Die Untersuchung erfordert etwa 4 Stunden Zeit, einmal im Gange, jedoch nur geringe Aufmerksamkeit. Bestimmt man nebenbei noch den Schmelzpunkt, so hat man genügende Anhaltspunkte zur Beurtheilung. Die gefundenen Zahlen stimmten in der Ausbeute an gebleichter Waare stets bis auf 1 Proc. überein, natürlich bei entsprechend vorsichtiger Handhabung.

Nach E. Sauerlandt ³⁾ ist es durchaus unrichtig, einen bestimmten Schmelzpunkt eines Ceresins als Kriterium der Reinheit zu betrachten, oder überhaupt den Schmelzpunkt als ausschlaggebend bei der Werthbestimmung zu halten. Das dem Ceresin als Rohmaterial dienende Erdwachs kann in seinen besten Sorten im reinen, unverfälschten Zustande im Schmelzpunkte um 10° und mehr verschieden sein. Diese Differenz wird nur zum geringen Theile hervorgerufen durch derart leicht siedende Oele und Weichparaffine, dass dieselben bei den

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 253 S. 84.

2) Chem. Zeit. 1885 S. 905.

3) Chem. Zeit. 1885 S. 78 u. 374.

in der Fabrikation innegehaltenen Temperaturen verflüchtigt werden könnten. Es wird also im Gange der Fabrikation die Verschiedenheit der Schmelzpunkte nicht ausgeglichen, und müssen daher die fallenden Ceresine ebenfalls einen verschiedenen Schmelzpunkt besitzen. — Zur Untersuchung des Erdwachses zerlegt man dasselbe am besten durch eine sorgfältig geleitete fractionirte Destillation mit überhitztem Dampfe in seine Bestandtheile. Erwärmt man richtig ausgewähltes Erdwachs in der Destillirblase langsam bis auf 120° , so gehen nur sehr geringe Mengen von specifisch leichten Mineralölen über. Lässt man aber bei der angegebenen Temperatur Dampf durch das zu destillirende Wachs streichen, so destilliren ziemlich schnell 3 bis 7 Proc. flüssige Kohlenwasserstoffe von durchschnittlich 0,780 bis 0,790 spec. Gew. über, und es tritt hierauf eine Stockung im Gange der Destillation ein, die erst durch Erhöhung der Temperatur der zu destillirenden Masse behoben wird. Bei 300° ist dann die Destillation eine sehr flotte, und bei einer allmählichen Steigerung der Hitze bis auf 320° erhält man 55 bis 70 Proc. Destillat, welches in den ersten 10 Proc. aus weicheren Paraffinmassen, dann aber aus fast reinem Paraffin von 55 bis 62° Schmelzpunkt, zum grössten Theile aus 60grädigem, besteht. Nachdem dieses im Ozokerite vorhandene Paraffin abdestillirt ist, muss das Feuer unter dem Destillirkessel, sowie im Dampfüberhitzer wiederum verstärkt werden, und man erhält dann zwischen 380 bis 420° 15 bis 20 Proc. harzartige, sauerstoffhaltige, gelb gefärbte Stoffe, welche wenig oder kein Paraffin enthalten, sich äusserst schwer direkt raffiniren lassen, welche aber bei einer trocknen Destillation unter Zersetzung Paraffin, flüssige Kohlenwasserstoffe und Gase liefern. Treibt man die Destillation des Erdwachses bis zur Trockne, so gehen schliesslich noch Brandharze über, und es bleibt in der Blase ein fester, dichter Koks zurück. — Als Ergebniss einer derartigen, möglichst jede Zersetzung vermeidenden Destillation mit überhitztem Dampfe erhält man also als Bestandtheile des Ozokerits: 1) leichtsiedende flüssige Kohlenwasserstoffe; 2) Paraffine, zum grössten Theile mit einem Schmelzpunkte von 60 bis 62° ; 3) harzartige Körper, sog. Wachsharze; 4) Brandharze und 5) Koks. — Die Structur und der Schmelzpunkt des Ozokerits wird bedingt von den Hauptbestandtheilen, also vom Paraffin und von den Wachsharzen. Beide sind fest, jedoch haben die letzteren einen bedeutend höheren Schmelzpunkt als das Paraffin. Es muss also von solchen Ozokeriten, welche gleiche Structur zeigen, dasjenige mit niedrigerem Schmelzpunkte einen höheren Paraffingehalt besitzen. — Bis zum Jahre 1875 verfuhr man bei der Paraffinfabrikation aus Erdwachs allgemein so, dass das Erdwachs über freiem Feuer einer trocknen Destillation unterworfen wurde, wobei sich ausser einigen Procenten Benzin und Petroleum 70 bis 80 Proc. Paraffinmasse (Paraffinbutter) ergaben. Diese Paraffinmassen hatten einen Schmelzpunkt von 45 bis 48° , waren butterartig und wurden nach möglichst vollständiger Krystallisation durch Filterpressen oder Schleudern in Paraffinschuppen und Oele getrennt. Die ersteren

wurden dann in stehenden hydraulischen Pressen nochmals für sich ausgepresst und darauf ein- oder zweimal, je nach dem gewünschten Grade der Feinheit des Paraffins, mit Benzin zusammengeschmolzen und nach dem jedesmaligen Erstarren wiederum dem Drucke einer kräftigen hydraulischen Presse ausgesetzt. Die dem Paraffine nach dem Pressen noch anhängenden Spuren Benzin wurden durch 6- bis 12stündiges Abblasen mit gespannten Wasserdämpfen entfernt; das Paraffin wurde danach durch Digeriren mit Knochenkohle oder ähnlich wirkenden Substanzen geschönt und schliesslich durch Filtrirpapier filtrirt. Das so erhaltene erste Produkt, Hartparaffin, besass einen Schmelzpunkt von etwa 62° . — Die von den Filterpressen oder Schleudern und von den hydraulischen Schuppenpressen ablaufenden Pressöle mussten einer neuen Destillation unterworfen werden und lieferten dabei Rohöle, welche später auf Petroleum verarbeitet wurden, und eine Paraffinmasse II, welche, analog den ersten Paraffinmassen, aufgearbeitet wurde und dabei Paraffine von 46 bis 54° Schmelzpunkt ergab. Das von den Paraffinmassen II abfliessende Pressöl lieferte schliesslich die Winter-Krystallisationsmassen, aus denen man bei möglichst niedriger Temperatur noch einige Procente Weichparaffin von 38 bis 46° gewann. — Bei diesem Arbeitsverfahren erhielt man aus dem Ozokerite im günstigsten Falle bis 40 Proc. Paraffin. Es trat also durch die trockne Destillation eine ganz bedeutende Zersetzung des Paraffins in Oele und Gase ein, und war man in Folge dessen darauf bedacht, durch andere Methoden in der Fabrikation diese Zersetzung zu vermeiden. — Gewöhnlich wird angenommen, dass die Zersetzung des Paraffins u. dgl. bei der trocknen Destillation im Grossen durch die Berührung der Dämpfe mit den glühenden oder wenigstens stark überhitzten Gefässwänden herbeigeführt wird. Wären aber nur die überhitzten Wände die Veranlassung der Zersetzung, so könnte die letztere bei Weitem nicht so bedeutend sein, als sie in Wirklichkeit ist, da ja verhältnissmässig nur ganz unbedeutende Mengen der Dämpfe mit den von der Flüssigkeit entblösten überhitzten Gefässwänden in Berührung kommen. Die eigentliche Ursache der Zersetzung ist vielmehr darin zu suchen, dass bei den in Rede stehenden Stoffen die Siedetemperatur mit der Zersetzungstemperatur sehr nahe beisammen liegt, und dass die fraglichen Stoffe, als schlechte Wärmeleiter, zum Theile über ihren Siedepunkt erhitzt werden müssen, um in grösseren Massen flott destilliren zu können. Dass diese Erklärung die richtige ist, geht daraus hervor, dass durch Vorkehrungen, welche den Siedepunkt erniedrigen, die Zersetzung des Paraffins auch vermieden wird. Solche Vorkehrungen zum Herabdrücken des Siedepunktes sind: Destillation im luftverdünnten Raume oder Einleiten von Dampf in die zu destillirende Flüssigkeit.

In der Paraffinindustrie wurde die Destillation des Ozokerits mit überhitztem Dampfe auf dem Continente zuerst im J. 1875 in Aussig a. E. eingeführt. Man hatte dabei in der ersten Zeit beim Raffiniren des erhaltenen Paraffins mit grossen Schwierigkeiten

zu kämpfen, welche sich hauptsächlich aus der Unkenntniss des Rohmaterialies und der falschen Ansicht herleiteten, dass die Wachsharze ebenfalls Paraffin seien und als solches direkt raffinirt werden müssten. Nachdem diese Schwierigkeiten überwunden waren, wurden derartige Resultate gewonnen, dass die bis dahin gebräuchliche einfache Destillation unmöglich wurde. — Zur Verarbeitung des Erdwaxes mit überhitztem Dampfe wählt man zweckmässig die Destillirblase aus Schmiedeeisen, da man dieselbe bedeutend schwächer als gusseiserne construiren, und in Folge dessen die Temperatur des Blaseninhaltes besser regeln kann. Die Form der Blase ist ein stehender Cylinder mit nach innen gewölbtem, angenietetem oder angeschweisstem Boden und mit flach gewölbtem Deckel, welcher ein Mannloch zum Füllen, den gusseisernen Rüssel, das bis auf den Boden gehende Dampfrohr und endlich ein Rohr zur Aufnahme eines Pyrometers enthält. Das Dampfeinleitungsrohr vertheilt sich am Boden in möglichst viele Abzweigungen, so dass der Dampf die Masse ganz gleichmässig durchdringen kann. Da man die Destillation selten bis zur Trockne treibt, so hinterbleibt ein im warmen Zustande flüssiger Rückstand, welcher entweder aus der Blase geschöpft, oder durch einen am Boden befindlichen Stutzen mit Hahn abgelassen, oder endlich durch Dampf hinausgedrückt wird. In letzterem Falle lässt man ein aussen durch einen Hahn verschlossenes Rohr bis auf den Boden der Blase gehen und bringt zwischen Rüssel und Condensation eine Drosselklappe an, welche gewöhnlich offen und nur während des Ausblasens geschlossen ist. Bei der Einmauerung der Blase hat man darauf zu achten, dass die Flamme vom Roste aus derart vertheilt wird, dass sie den ganzen Boden möglichst gleichmässig bestreicht, ohne eine Spitzflamme zu bilden, da sonst unbedingt eine schnelle Zerstörung des Bodens eintreten würde. Durch Einfüllöffnungen tritt dann die Flamme in einen um die Blase gehenden Zug von passender Höhe. Zweckmässig hat die Destillirblase einen Fassungsraum von 1500 bis 2000 Kilogramm. Rohmaterial, welche in 12 Stunden abdestillirt werden können. — Von Dampfüberhitzungsapparaten sind verschiedene Constructionen in Anwendung. Man wählt mit Vorliebe eine aus einem 30 bis 40 Meter langen 15 Centim. starken Glasrohre gebildete stehende Schlange und mauert dieselbe derart ein, dass die Flamme vom Roste aus im Innern der Rohrschlange emporsteigt und darauf in untereinander befindlichen Zügen das durch Mantelsteine abgeschlossene Aeussere der Schlange bestreicht. Derartig eingemauerte Dampfüberhitzer waren 4 Jahre in Thätigkeit, ohne die geringste Reparatur zu verlangen. Bevor der Dampf in den Ueberhitzer tritt, hat er einen mit einem Manometer versehenen Dampfsammler zu durchziehen, in welchem er auf constantem Drucke gehalten wird. — Die Kühlvorrichtungen bestehen aus einer Luft- und daran hängender Wasserkühlung. Die am Rüssel beginnende Luftkühlung ist aus 10 bis 15 Centim. starken eisernen Rohren gebildet und entweder stehend oder liegend; die letzten Rohre sind häufig mit einem Mantel zur Wasserkühlung versehen. Die Wasserkühlung besteht

aus einer eisernen, kupfernen oder bleiernen Schlange, welche in einem Kühlfasse steht und häufig eine Vorrichtung zum direkten Einspritzen von Wasser in die Schlange besitzt. Das Destillat tritt in einen Sammelbehälter, nachdem es vorher durch eine Florentiner Flasche vom Wasser befreit worden ist. — So lange das aus Ozokerit fabricirte Paraffin im Stande war, mit dem aus den sächs.-thüringischen Fabriken stammenden Paraffin in Concurrenz zu treten, wurde es in ebenso tadelloser Qualität wie letzteres in den Handel gebracht. Als aber das Ozokerit-Paraffin vom Weltmarkte mehr und mehr ausgeschlossen und auf einen Lokalhandel angewiesen wurde, wurde es der lokalen Verwendung angepasst und, da der niedrige Preis die Hauptbedingung war, weniger sorgfältig raffinirt. Tadelloses Fabrikat lässt sich nur erzielen, wenn man durch Pressen oder andere denselben Zweck erfüllende Behandlungen die im Rohparaffine enthaltenen Oele entfernt. Gegenwärtig wird aber das Destillat zum grossen Theile direkt mit den darin befindlichen flüssigen Kohlenwasserstoffen entfärbt. Das dabei erhaltene Rohparaffin (Destillat) hat 57 bis 60° Schmelzpunkt, ist derartig hart, d. h. enthält so geringe Mengen von Oelen, dass man mit Kaltpressen wenig erreicht und daher zum Warmpressen seine Zuflucht nehmen muss. Es entspricht ungefähr den nach der alten Destillationsmethode gewonnenen Paraffinschuppen und wird wie diese mit Benzin zusammengeschmolzen, nach dem Erstarren gepresst, abgeblasen, geschönt und filtrirt. — Soll aber das Rohparaffin direkt entfärbt werden, so muss man bei der Fraktionirung der Destillate vorsichtiger zu Werke gehen, und nur die nach den leichten Oelen übergehenden 50 bis 65 Proc. nehmen, während der Rest des Destillates einer wiederholten Destillation unterworfen wird. Das Rohparaffin wird, behufs Raffinirung, wenn nothwendig, entwässert, dann mit 5 bis 10 Proc. rauchender Schwefelsäure innig vermischt, und, sobald die Reaction beendet ist, kurze Zeit der Ruhe überlassen. Darauf wird das von der am Boden befindlichen Säure getrennte Paraffin mit Blutlaugensalzrückstand neutralisirt, geschönt und schliesslich filtrirt. Das so raffinirte Paraffin ist nicht ölfrei, in Folge dessen auch nicht transparent, aber in Farbe ziemlich weiss und zu vielen Zwecken verwendbar. In Galizien wird es in ziemlich bedeutenden Mengen zu Kerzen vergossen, welche dem Aeussern nach freilich keinen Vergleich mit den Hallenser Produkten aushalten können, dagegen den Vortheil eines höheren Schmelzpunktes haben. — Die nach dem Rohparaffine übergehenden Destillate werden wiederholt destillirt und liefern dabei Paraffinmassen, welche analog den durch einfache trockne Destillation erhaltenen Massen aufgearbeitet werden. — Seit Einführung der Destillation mit überhitztem Dampfe erhält man, je nach der Qualität des Erdwaxes, 55 bis 70 Proc. Paraffin aus Ozokerit, so dass die Zersetzung nur noch gering ist.

Von den in Field's¹⁾ Fabrik in Battersea zur Destillation von

1) Engineer 60 S. *187.

Ozokerit mit überhitztem Wasserdampfe verwendeten Apparate wird eine äussere Ansicht gegeben; — desgl. von einigen Lichtgiessmaschinen¹⁾.

Zur Kerzenbeleuchtung empfehlen R. Lange und L. Krebehenn in Rudolstadt (*D. R. P. Nr. 30 435) einen zusammenlegbaren Doppelleuchter.

Bei dem verstellbaren Kerzenhalter von Th. Wagner in Schweidnitz (*D. R. P. Nr. 30 305) können die zwangsläufig geführten Zahnstangen g_1 , g_2 und g_3 (Fig. 364) mittels des Treibrades b , welches im Leuchterständer fest sitzt, verschoben werden, so dass die an den Zahnstangen angebrachten Klemmbacken k_1 , k_2 die in die Tropfschale e eingesetzte Kerze festklemmen.

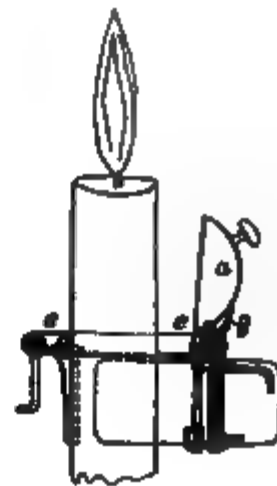
Berliner und Ziegler in Berlin (*D. R. P. Nr. 30 886) beschreiben eine Kerzenklemme für Leuchter.

Bei dem selbstthätigen Kerzenauslöcher von C. B. L. Söhlmann in Hannover (*D. R. P. Nr. 33 900) wird die Löschklappe a (Fig. 365) durch das Ringgewicht s und den Hebel g in ihre Löschlage gebracht, sobald der Stift c durch Abbrennen des beabsichtigten Kerzentheiles frei geworden ist (vgl. J. 1883. 1252). — Eine entsprechende Vorrichtung beschreibt E. Gewecke in Hannover (*D. R. P. Nr. 30 650).

Fig. 364.



Fig. 365.



Erdöl.

Nach Angabe der Halvorsen Process Company in New-York (*D. R. P. Nr. 31 676 u. 32 009) soll das rohe Erdöl, wie es aus der Quelle kommt, einer theilweisen Destillation unterworfen werden, um die über 300° flüchtigen Bestandtheile zu entfernen, dann mit etwa 20 Proc. Benzin gemengt in einem Apparate fein vertheilt auf 20 bis 35° erwärmt werden. Dadurch soll sich das Benzin verflüchtigen und die Bestandtheile des Rohöles mit sich fortreissen, welche unmittelbar als Beleuchtungs- und Schmiermittel verwendbar sind. Von diesem sogen. Primäröl sollen 35 Proc. vom Rohöle gewonnen werden. Das ebenfalls erhaltene sogen. Secundäröl, welches specifisch schwerer ist, muss nochmals destillirt werden²⁾.

1) Engineering 39 S. *596.

2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 257 S. *371.

A. Bartoli und E. Stracciati¹⁾ bestimmten die physikalischen Eigenschaften folgender aus dem Erdöle erhaltener Kohlenwasserstoffe.

Formel	Siedepunkt	Dichte bei 0°	Spec. Wärme bei 15°	Reibungscoefficient Wasser = 1 bei 28°
C ₅ H ₁₂	+ 30°	0,6402	—	0,266
C ₆ H ₁₄	+ 68	0,6950	0,504	0,347
C ₇ H ₁₆	92 zu 94°	0,7328	0,484	0,477
C ₇ H ₁₆	92 „ 94	0,7308	0,486	0,471
C ₈ H ₁₈	116 „ 118	0,7463	0,511	0,556
C ₉ H ₂₀	136 „ 138	0,7623	0,501	0,654
C ₁₀ H ₂₂	158 „ 162	0,7711	0,505	0,818
C ₁₁ H ₂₄	180 „ 182	0,7816	0,503	1,000
C ₁₂ H ₂₆	198 „ 200	0,7915	0,506	1,240
C ₁₃ H ₂₈	218 „ 220	0,8016	0,498	1,688
C ₁₄ H ₃₀	236 „ 240	0,8129	0,499	2,252
C ₁₅ H ₃₂	258 „ 262	0,8224	0,499	2,973
C ₁₆ H ₃₄	278 „ 282	0,8287	0,496	3,794

Den Zusammenhang zwischen Leuchtkraft, Siedetemperaturen und Entflammungspunkt des Erdöles bespricht C. Engler²⁾. Im Laufe des Jahres 1883 ist ganz allgemein eine auffallende Verschlechterung des Erdöles hinsichtlich seiner Lichtwirkung eingetreten und trotz vielfach lautgewordener Klagen ist eine Beseitigung dieses Missstandes bis jetzt noch nicht in befriedigendem Grade erfolgt. Da der Eintritt dieser schlechteren Beschaffenheit des Erdöls zusammenfiel mit der von Reichswegen eingeführten Controle bezüglich seiner Feuergefährlichkeit, d. h. mit der Festsetzung des Entflammungsminimums von 21°, lag von vornherein die Vermuthung sehr nahe, dass diese Verschlechterung in ursächlichem Zusammenhange stehe mit jener Maassregel. Thatsächlich hatten wir bis zu Beginn d. J. 1883 vorwiegend Erdöle, deren Entflammungspunkt erheblich unter 21° sich bewegte, so dass mit Einführung des gesetzlich fixirten Entflammungsminimums auch eine Abänderung in der Raffination des für Deutschland bestimmten Erdöles nothwendig wurde. Soll nun aber aus demselben Rohpetroleum, aus dem man früher ein Brennöl von z. B. 15° Entflammungspunkt gewonnen, ein Brennöl vom Entflammungspunkt 21° dargestellt werden, so ist dies nur dadurch zu erreichen, dass man bei der Destillation 1. einen grösseren Theil der leichtest siedenden, den Entflammungspunkt besonders erniedrigenden Oele beseitigt, oder 2. unter Beilassung dieser niedrigst siedenden Theile eine grössere Menge der bisher beseitigten schwer siedenden Oele zufügt, wodurch der Entflammungspunkt des Ganzen ebenfalls in die Höhe gedrückt wird, oder endlich 3. indem man sowohl einen Theil jener leichtsiedenden Oele beseitigt, als

1) Mem. della R. Acc. dei Lincei 19 S. 31.

2) Badische Gewerbezeit. 1885; Chem. Industrie 1885 S. 44.

auch einen Theil schwerer Oele zufügt. — Der unter 1 angedeutete Weg lässt das gewünschte Resultat nur auf Kosten der Ausbeute erreichen, so dass von vornherein zu befürchten war, dass die Petroleumraffineure, um den Anforderungen der Petroleumprobe im Deutschen Reiche genügen zu können, die unter 2 und 3 angedeuteten Auswege wählen würden. Nur unter Zufügung grösserer Mengen schwer siedender, schlecht brennender Oele war es ihnen in der That möglich, ohne erhebliche Einbusse an Ausbeute Brennpetroleum zu gleichen Preisen wie bisher zu liefern. Bei Prüfung von 23 Petroleumsorten, welche in den Jahren 1879, 1880, 1881 und 1882 eingeliefert worden waren, ergab sich als Mittel unter 150° siedende Theile 22,9 Volumproc. und über 300° siedende Theile 11,5 Volumproc. Dagegen ergab sich als Mittel bei Prüfung von 28 in den Jahren 1883, 1884 und 1885 bezogenen Petroleumsorten: unter 150° siedende Theile 15,1 Volumproc. und über 300° siedende Theile 25,2 Volumproc.

Anstatt 22,9 Proc. enthalten sonach unsere Brennöle zur Zeit allerdings nur noch 15,1 Proc. unter 150° siedender leichter Oele, eine Verbesserung, welche jedoch nur unter dem Drucke der von Reichswegen eingeführten Controle des Entflammungspunktes erfolgt ist. Dagegen ist der Gehalt der Oele an schweren, schlecht brennenden Oelen von 11,5 auf 25,2 gestiegen und der Verbesserung um 7,8 (22,9 bis 15,1) Proc. leichter Oele steht eine Verschlechterung um 13,7 (25,2 bis 11,5) Proc. schwerer Oele gegenüber. Nicht dadurch allein also, dass die Petroleumraffineure die zu leicht siedenden Theile wegliessen, haben sie den Entflammungspunkt ihrer Waare erhöht, sondern auch dadurch, dass sie über Gebühr viel schwere Oele hinzufügten, bezw. dabei liessen, und so ist es ihnen thatsächlich möglich geworden, trotz Einführung der amtlichen Controle — allerdings unter Erzeugung schlechter brennenden Erdöls — Petroleum von mindestens 21° Entflammungspunkt unter Erhöhung ihrer Ausbeuten zu fabriciren. — Bei gleicher Gelegenheit sind auch Untersuchungen über den Einfluss der unter 150° und über 300° siedenden Theile des Petroleums auf dessen Entflammungspunkt durchgeführt worden. Dieselben zeigen, dass z. B. ein Handelspetroleum, dessen Entflammungspunkt bei 25° liegt, nach Beseitigung der unter 150° siedenden Antheile erst bei 46° entflammbare Dämpfe abgibt, seinen Entflammungspunkt also um 21° erhöht. Verhältnissmässig geringer ist die Erniedrigung des Entflammungspunktes durch Beseitigung der über 300° siedenden Theile, wie folgende mit 4 Petroleumsorten ausgeführten Versuche zeigen:

	I	II	III	IV
Entflammungspunkt einschliesslich der über 300° siedenden Theile	25°	24°	23°	22,5°
Entflammungspunkt nach Beseitigung der über 300° siedenden Theile	19,5°	18°	19°	17,5°

Bei diesen 4 Petroleumsorten beträgt sonach die Erhöhung des Entflammungspunktes durch deren Gehalt an Theilen, die über 300° siedend, im Mittel etwas über 5° und sie würden insgesamt den Anforderungen

bei der amtlichen Petroleumcontrole (21^o) nicht entsprochen haben. wenn ihnen die Raffineure nicht jene grossen Mengen schwerer, schlecht brennender Oele beigefügt hätten. — Endlich wurde auch noch eine Versuchsreihe durchgeführt über den Einfluss der über 300^o siedenden Theile des Petroleums auf dessen Leuchtkraft. Jede der unten angeführten Handels-Petroleumsorten wurde während einer Stunde Brennzeit in einer Normallampe mit 14^{'''} Brenner mittels Bunsen's Photometer auf seine Lichtwirkung geprüft, wobei sich folgende Resultate ergaben:

Petroleum	Lichtwirkung, ausgedrückt in Lichtstärken einer Normal- Paraffinkerze		Stündl. Oelverbrauch in Grammen zur Erzeugung des Lichtes = 1 Normal-Paraffinkerze	
	einschl. der über 300 ^o siedenden Theile	ausschl. der über 300 ^o siedenden Theile	einschl. der über 300 ^o siedenden Theile	ausschl. der über 300 ^o siedenden Theile
Nr. I.	11,7	12,8	4,0	3,6
„ II.	11,4	12,5	3,9	3,6
„ III.	10,5	12,3	4,3	3,5
„ IV.	10,9	12,5	4,0	3,5
„ V.	10,3	11,0	4,5	3,9

Am grössten ist der Unterschied bei Petroleum Nr. III, von welchem einschl. seiner über 300^o siedenden Oele zur Erzeugung des Lichtes = 1 Normalparaffinkerze 4,3 Grm., ausschl. jener schweren Oele dagegen nur 3,5 Grm. verbraucht wurden, so dass sich der Oelverbrauch bei gleicher Leuchtkraft etwa wie $1\frac{1}{4} : 1$ stellt. — In noch weit höherem Grade tritt jedoch der nachtheilige Einfluss der, schwersiedenden Oeltheile hervor, wenn man die Lampe statt nur eine Stunde mehrere Stunden hintereinander brennen lässt. Ein Erdöl z. B., welches einschl. der über 300^o siedenden Oele zu Anfang eine Lichtwirkung = 11,7 Normalkerzen besass, ging nach 5 Stunden Brennzeit auf 7,8 Normalkerzen zurück, dagegen zeigte dasselbe Erdöl ohne jene schweren über 300^o siedenden Theile zu Anfang die Lichtwirkung = 12,8, nach 5 Stunden 12,2. Während also die Lichtwirkung unter Beilassung der schweren Oele während 5stündigen Brennens der Lampe um fast 4 Lichtstärken zurückging, sank derselbe nach Beseitigung der schweren Oele in gleicher Zeit nur um etwa $\frac{1}{2}$ Lichtstärke. Diese Beobachtung stimmt mit der allgemeinen Wahrnehmung, dass unsere Erdöllampen nach frischem Füllen der Behälter und Putzen des Dochtes leidlich gut brennen, nach mehrstündigem Brennen dagegen ungemein nachlassen. Die Ursache liegt in dem Gehalt an schweren Oelen, die nach starkem Sinken des Oeles im Lampenbehälter im Docht nicht genügend in die Höhe steigen und ausserdem durch Ausscheidung eines koksartigen Ringes oben am Docht ein normales Brennen der Flamme hindern. — Wir haben sonach allen Grund, uns über das von Amerika in den letzten Jahren gelieferte Erdöl zu beschweren. Denn dass die schlechte Qualität des Petroleums nicht an dem in Amerika neuerdings gewonnenen Rohöl, sondern lediglich an schlechter und zweifellos absichtlich schlechter Raffination desselben liegt,

beweisen die oben mitgetheilten Versuche. Die amerikanischen Raffineure haben eben einfach das deutsche Publikum die ihnen durch unsere Reichscontrole abgerungene Feuersicherheit des Erdöles durch schlechtes Leuchten desselben bezahlen lassen und sie haben dabei noch ein gutes Geschäft gemacht!

L. Schmelck¹⁾ bespricht die jetzigen Erdöllampen. Der Docht einer Lampe bildet bekanntlich ein System von Capillarkanälen, durch welche das Oel zur Flamme hinaufsteigt. Die Kraft, mit welcher das Oel durch den Docht hinaufgesaugt wird, nimmt mit dem Sinken des Oeles ab, da hierdurch die Reibung immer grösser und die Geschwindigkeit des Oelstromes geringer wird. Das allmähliche Abnehmen der Oelzufuhr bewirkt natürlich, dass die Lichtstärke der Flamme geschwächt wird. In wie hohem Grade dies geschieht, wird zuvörderst auch auf den Eigenschaften des gebrauchten Leuchtmaterials beruhen. In dieser Richtung stellt das schwerflüssige Rüböl sich bedeutend ungünstiger als das Erdöl und bedurfte deshalb künstlicher Apparate, um zur Flamme aufgehoben zu werden. Aber auch bei Anwendung des letztgenannten Leuchtmaterials ist das Abnehmen der Lichtstärke während der Verbrennung deutlich zu bemerken und tritt bei den verschiedenen Lampen mehr oder weniger deutlich hervor. Sehr oft nimmt man an, specifisch schwerere Erdölarten stiegen schwieriger durch den Docht hinauf, als die specifisch leichteren. Beilstein (J. 1883. 1256) zeigte aber, dass das russische Erdöl eine grössere Aufsaugungsfähigkeit besitzt als das amerikanische, obwohl letzteres specifisch leichter ist als das erste. — Kurz nach Anzündung einer Erdöllampe wird die Flamme grösser; aber dieses Auflodern ist doch nur von kurzer Dauer, da es von der allmählichen Erhitzung des Brenners durch die Flamme herrührt, indem diese eine stärkere Verdampfung des Oeles zur Folge hat. Gewöhnlich wird nach Verlauf von etwa 20 Minuten der Brenner die höchst mögliche Temperatur erreicht haben und bei den meisten Lampenconstructionen in den ersten 2 Stunden mit unveränderter Höhe brennen, um darauf nach und nach wieder zu sinken. Um diesem Uebelstande abzuhelpen, pflegt man ja gewöhnlich den Docht etwas höher zu schrauben. Allerdings lässt sich dadurch zeitweilig die vorherige reichlichere Oelverdampfung und in Folge dessen eine ebenso grosse Flamme wie früher hervorrufen; aber der Docht steht nun in Gefahr verkohlt und mit einer Kruste belegt zu werden, wobei die feinen Poren sich verstopfen und die Verdampfung, somit auch die Flamme verringert wird. Wäre es möglich, durch Aufschrauben des Dochtes für einen längeren Zeitraum dieselbe Oelzufuhr zu unterhalten, so würde die Flamme doch gleichzeitig mit dem Sinken des Oeles im Behälter an Grösse und Lichtstärke abnehmen. Eine ganz befriedigende Deutung dieser Erscheinung ist allerdings schwer zu finden. Es wäre ja denkbar, dass das Oel während der Verbrennung seine Zusammensetzung derart ändert, dass die an Leuchtkraft reichsten Bestandtheile

1) Dingl. polyt. Journ. 255 S. 39.

desselben von dem Dochte vorzugsweise aufgesaugt werden. Nachfolgende Untersuchungen zeigen zwar eine geringe Veränderung des Oeles; doch ist es kaum wahrscheinlich, dass sie in erwähnter Richtung eine Bedeutung haben kann. Die Oele zeigten zu den verschiedenen Brennzeiten folgende specifische Gewichte:

	Snowflake-Oil	Diamond-Oil	Kaiser-Oel	Young's Paraffin-Oil
Ursprüngliches Oel	0,7901	0,8005	0,8019	0,8078
Nach dem Verbrennen von 18 Proc.	0,7909	—	—	—
„ „ „ „ 30 „	—	0,8005	0,8022	—
„ „ „ „ 60 „	—	—	0,8029	0,8080
„ „ „ „ 80 „	0,7910	0,8007	—	—

Wider Erwartung zeigte es sich also, dass die Aenderungen bedeutender sind beim sogen. Snowflake-Oil und Kaiseröl als bei den zwei anderen Oelen geringerer Güte. Der mittels Abel's Apparat geprüfte Entzündungspunkt der Oele erlitt während des Brennens keine merkbare Aenderung. — Besonders wichtig ist es, dass der Docht vollkommen trocken in Gebrauch genommen wird, da jede noch so schwache Wasseransammlung in den feinen Poren der Steigung des Oeles hinderlich ist. Als Regel ist deshalb aufzustellen, dass der neue Docht immer erst getrocknet werden soll. Wenn der Docht nach längerer Verwendung anfängt weniger brauchbar zu werden, so ist die Ursache oft darin zu suchen, dass die feinen Kanäle durch Unreinlichkeiten verstopft sind, welche von der ganzen nach und nach vom Dochte aufgesaugten und filtrirten Oelmenge sich angesammelt haben. Deshalb ist es zu empfehlen, öfter, als dies gewöhnlich geschieht, den Docht zu wechseln. Um die Verkohlung des Dochtes unmöglich zu machen, hat man schon längst versucht, die Baumwolle durch unverbrennliche mineralische Stoffe, als Asbest, Schlackenwolle, porösen Thon u. dgl., zu ersetzen. Wie es scheint, haben doch diese Versuche nicht zu befriedenden Erfolgen geführt. — Um das Sinken des Oeles während der Verbrennung zu hindern und so dem erwähnten Abnehmen der Lichtstärke abzuhelpen, ist man wieder zu den Apparaten zurückgekehrt, welche bei den Rüböllampen benutzt wurden. Erdöllampen mit dieser mehr oder weniger umständlichen Einrichtung haben jedoch für den allgemeinen Hausgebrauch nur geringe Anwendung gefunden; sie werden aber bei der Leuchtthurmbeleuchtung viel gebraucht. Einen anderen Versuch, der Flamme ohne Anwendung künstlicher Apparate, reichlich und gleichmässig Oel zuzuführen, hat R. Dittmar in Anregung gebracht, welcher nämlich seine Lampen mit zwei Dochten versieht, wovon der „Saugdocht“ bloss zum Aufsaugen des Oeles bestimmt und deshalb erheblich stärker ist als der nur einige Centimeter lange „Brenndocht“. Der Saugdocht geht vom Boden des Behälters bis zum obersten Theil des Brenners, wo er den Brenndocht umschliesst und auf diese Weise demselben das Oel zuführt. — Die Aufgabe des Zugglases oder des Schornsteines besteht hauptsächlich darin, die Luft in solche Berührung mit der Flamme zu bringen, dass die Ver-

brennung mit der höchst möglichen Lichtentwicklung geschehen kann. Es gilt hier das richtige Verhältniss zwischen der Flamme und der zugeführten Luftmenge abzapassen. Die Höhe des Zugglases ist natürlich von grosser Bedeutung, da dieselbe für die Schnelligkeit des Luftstromes mitbestimmend ist. Wenn man, ohne gleichzeitiges Höherschrauben des Dochtes das Zugglas einer Lampe erhöht, wird man gewöhnlich finden, dass die Flamme an Grösse ab-, aber an Lichtstärke zunimmt. Die vermehrte Luftzufuhr bewirkt wahrscheinlich in diesem Falle, dass die ausgeschiedenen Kohlenstofftheilchen mit grösserer Schnelligkeit verbrennen und in kürzerer Zeit in der Flamme schwebend gehalten werden. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse einiger Versuche zusammengestellt, welche für eine bestimmte Lampe den Einfluss der Zugglashöhe auf die Leuchtwirkung der Flamme zeigt. Die hierzu benutzte Lampe hatte einen sogen. Reformbrenner (14^{'''}) und brannte mit Kaiseröl. Bei den Versuchen 1 und 2 wurde die Flamme zum höchsten Punkt hinaufgeschraubt und danach das Zugglas von 27 Centim. bis 40 bezieh. 54 Centim. verlängert. Bei den Versuchen 3 und 4 wurde, nachdem das Zugglas die genannten Verlängerungen erhalten hatte, die Flamme höchst möglich aufgeschraubt. Die Lichtstärke und Leuchtkraft, welche die Lampe nach diesen Versuchen ergab, sind im Verhältnisse zu den Endzahlen berechnet, welche sich mit demselben Brenner unter normalen Verhältnissen erreichen liessen:

Höhe des Zugglases	Lichtstärke	Leuchtkraft	Stündl Oelverbrauch
Reformbrenner mit 27 Centim.	100	100	41,7 Grm.
Versuch 1 „ 40 „	93,9	80,0	48 „
2 „ 54 „	65,6	57,0	48 „
3 „ 40 „	131,1	82,2	57 „
4 „ 54 „	135,5	81,6	63 „

Aus den ersten zwei Versuchen erfolgt also, dass die verhältnissmässige Vergrösserung der Lichtstärke, welche die Flamme bei den genannten Verlängerungen gewinnt, nicht im Stande ist, den durch Abnehmen an Grösse eintretenden Verlust zu ersetzen¹⁾. Mit der stärkeren Luftzufuhr nimmt gleichzeitig auch der Oelverbrauch zu und diese zwei Ursachen zusammengenommen bewirken, dass die Leuchtkraft, wie obenstehende Zahlen zeigen, so bedeutend sinkt. Wird der Behälter nur halb mit Oel gefüllt, so liefert die Lampe auch in Rücksicht der Lichtstärke ein schlechteres Ergebniss als unter normalen Umständen; denn dann kann der Docht kaum grössere Oelzufuhr als 40 Grm. in der Stunde unterhalten. — Schmelck berichtet dann noch über Versuche, den Oelgebrauch verschiedener Lampen festzuhalten.

F. Abel²⁾ gibt für die Behandlung der Erdöllampen folgende Regeln: Es ist wünschenswerth, dass der Oelbehälter von Metall sei; derselbe sollte keine Oeffnung nach aussen haben und keinen mit

1) Hier wären Gasanalysen sehr am Platze gewesen, vgl. J. 1883. 1230.

2) Chemic. News 51 S. 183 u. 209.

dem Brenner verbundenen Kanal, wenn er nicht durch Metallgase gesperrt ist oder einen geringeren Durchmesser hat als 1 Millim. Der Docht soll aus weichem Gewebe sein und die für ihn bestimmte Oeffnung ganz ausfüllen, ohne jedoch gepresst zu werden; er muss zum Gebrauch vollkommen trocken sein, nur wenig länger, als der Höhe des Behälters entspricht, und er soll niemals zu einer geringeren Tiefe eintauchen als bis zu $\frac{1}{3}$ der Tiefe des Oelgefäßes. Dieses soll vor jedesmaligem Gebrauch der Lampe nahezu gefüllt werden. Das Herabschrauben des Dochtes zum Zwecke der Verkleinerung der Flamme darf nicht zu weit geschehen und sollte womöglich vermieden werden. Soll die Lampe ausgelöscht werden, so verkleinere man die Flamme bis sie kaum mehr leuchtet, hebe den Mund bis zum Gipfel des Cylinders und blase scharf gegen (across) seine Oeffnung; die Lampe soll dabei auf einer festen Unterlage stehen.

Die Herstellung unverbrennlicher Lampendochte beschreibt F. Steffens in Lübeck (*D. R. P. Nr. 33 437).

Clauss in Berlin (*D. R. P. Nr. 30 115) beschreibt eine zerlegbare Lampe, deren Fuss zugleich als Verpackungskiste dient.

Nach G. Fischer in Münden (D. R. P. Nr. 30 299) wird das Ausschwitzen des Oeles durch Verwendung von Oelgefäßes aus Hartgummi verhütet.

A. Rincklake in Braunschweig (D. R. P. Nr. 32 140 u. 32 195) construirte Vorrichtungen zum Abdichten der Vasenringe an Erdöllampen.

F. J. Wehner in Nippes (*D. R. P. Nr. 33 892) empfiehlt doppelte Oelbehälter mit eingeschraubtem Sicherheitsrohr.

F. R. Baker in Birmingham (*D. R. P. Nr. 31 443) verwendet an Lampen zum Heben der Gallerie zwei Paar Gelenkhebel, welche durch einen Handgriff in Bewegung gesetzt werden können. Dadurch wird der Cylinder emporgehoben, somit die Dochte und der innere Raum des Brenners zugänglich gemacht, ohne dass die einen Kreis beschreibende Gallerie aus der wagerechten Lage kommt. — U. F. A. Fürst in Hamburg (*D. R. P. Nr. 33 341) construirte eine Lampe mit senkrecht verschiebbarer und seitlich herausziehbarer Dochtscheide.

Nach Ph. F. S. Svenson in Lund, Schweden (*D. R. P. Nr. 32 414) kann der Oelbehälter mit Brenner durch leichten Druck von den übrigen Lampentheilen getrennt werden, während beim Aufhören des Druckes die Theile sich mit Hilfe einer Feder wieder auf einander schieben ¹⁾.

Bei dem von J. A. Kumberg in St. Petersburg (*D. R. P. Nr. 28 413) für schweres russisches Erdöl bestimmten Rundbrenner ragt das Dochtrohr in das Oel hinein.

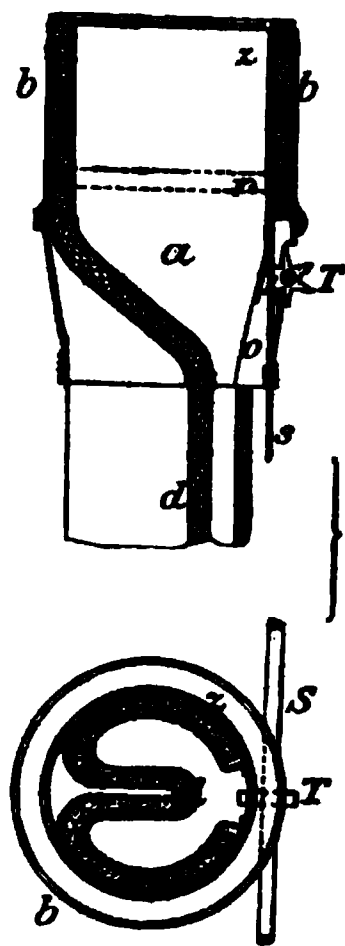
G. Müller in Berlin (*D. R. P. Nr. 33 893) hat bei Brennern für Sturmlaternen und sonstige Lampen ohne Cylinder, um das plötzliche Verlöschen der Flamme bei Windstößen u. dgl. zu verhindern,

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 257 S. *509.

den Brennerkopf so eingerichtet, dass derselbe mittels eines äusseren Randes den Brennerschlitz umgibt und etwas über denselben hervorragt. An dem äusseren Umfange befinden sich Luftzuführungslöcher und es sind gleichzeitig an dem sich verengenden Theile des Brennerkopfes unterhalb des Brenners und des Brennerschlitzes eine zweite Reihe von Luftzuführungsöffnungen angebracht.

C. Holy in Berlin (*D. R. P. Nr. 34 739) empfiehlt an flachdochtigen Rundbrennern eine wellenförmige Dochtführung am unteren Ende der Dochthülse, welche nach oben hin allmählich in den Cylindermantel übergeht. Die Wände der Dochthülse *a* (Fig. 366) sind am unteren Ende so gestaltet, dass der flache Docht an einer oder mehreren Stellen wellenförmige Führung erhält, somit auf einem möglichst kleinen Durchmesser eine grosse Saugfläche des Dochtes erreicht wird. Diese wellenförmige Führung läuft nach oben hin allmählich in den cylindrischen Theil über und bringt den Docht *d* in die erweiterte Rundform des Cylindermantels *z*. Der Umfang der wellenförmigen Führung muss so bemessen sein, dass derselbe gleich ist dem Umfange des Cylindermantels *z*. Ein mit Greifzähnen versehener Ring *r* trägt die gelochte Stange *s* (Fig. 366) und schiebt sich dicht auf den Cylindermantel *z* der inneren Dochthülse *a*. In die Löcher der Stange *s* greifen die Zähne des am Schlüssel *S* befestigten Triebes *T*, so dass beim Drehen desselben nach rechts oder links der Ring *r* und mit diesem der Docht *d* auf- oder niedergeschraubt werden kann. — Nachdem der äussere cylindrische Theil *b* abgeschraubt ist, wird der Docht *d* in den unteren, kegelförmig und wellenförmig gestalteten Theil eingeführt und über dem zurückgeschraubten Ringe *r* fest zusammengelegt, so dass die Kanten des Dochtes an einander liegen. Hierauf wird der äussere Theil *b* übergeschraubt und der Docht *d* mittels Triebes *T* aufwärts geschoben. Die Luft wird durch eine Durchbrechung *o* nach dem Innern des Brenners geleitet.

Fig. 366.



W. E. A. Hartmann in Swansea, England (*D. R. P. Nr. 34 284) will für Erdöllampen, welche den Oelbehälter im Fusse enthalten, eine Ueberlaufröhre anwenden, die verhindert, dass beim Umwerfen der Lampe das Oel ausfliesst. Zu diesem Zwecke wird das Ueberlaufrohr mit einem ausgelötheten schraubenförmigen Drahte versehen, dessen Windungen das ausfliessende Oel folgen muss, so dass bei wagerechter oder geneigter Lage des Rohres oder der Lampe ein hydraulischer Verschluss entsteht, welcher das Auslaufen des Oeles verhindert.

Bei der Modérateurlampe von Bourdon, Jacquemin u. Grémion in Paris (*D. R. P. Nr. 34 725) steigt das von dem Kolben gedrückte Erdöl durch das Mittelrohr, welches die Regulirstange

enthält und sich nach oben schieben kann, in den Ringraum des Brenners ¹⁾).

Nach A. D. Turner und W. Flatau in London (*D. R. P. Nr. 31 822) besteht der Lampendocht aus zwei Theilen, von denen der untere Saugedocht durch Drehung eines ausserhalb der Lampe befindlichen Griffes oder Knopfes nach oben oder unten geschoben werden kann, wodurch die Berührung mit dem oberen unverbrennlichen Dochte hergestellt oder aufgehoben wird. Der untere Dochttheil wird in der gewöhnlichen Weise mit Oel gespeist; sind beide Dochte in Berührung, so steigt das Oel nach dem Brenner, während bei Trennung der Dochte die Zuströmung nach dem oberen Dochte aufhört und die brennende Flamme bald verlöscht.

Wild und Wessel in Berlin (*D. R. P. Nr. 32 422) verwenden Schlauchdocht mit Saugsträhnen.

H. Enes in Berlin (*D. R. P. Nr. 33 203) beschreibt eine mit dem Brenner fest verbundene Brandscheibe.

Auf die Brenner von W. Weickart in Reudnitz (*D. R. P. Nr. 31 317), — R. Ostermeyer in Hamburg (*D. R. P. Nr. 33 903), — B. Schneider in Newyork (D. R. P. Nr. 30 641) und A. Riegermann in Elberfeld (*D. R. P. Nr. 33 906) möge verwiesen werden.

Bei dem Mitraileusenbrenner von Schwintzer u. Gräff in Berlin (*D. R. P. Nr. 33 180) treten die in einem Kreise ausmündenden Dochthülsen unten zu zwei neben einander liegenden Reihen zusammen, deren Dochte durch eine gleiche Anzahl im Eingriffe stehender Triebe gleichzeitig ohne Anwendung eines Dochtschlittens auf- und niedergeschraubt werden können.

W. H. Hecht in Berlin (*D. R. P. Nr. 32 423) will die Dochtführungsrohre für Mitraileusenbrenner mit mehreren unter ihren Mündungen angebrachten Haken versehen, um das Abschmelzen derselben zu verhüten.

Brökelmann, Sager u. Comp. in Neheim (*D. R. P. Nr. 26 281) beschreiben einen Mitraileusenbrenner, dessen verschiedene einzelne Dochtrohre sich oben in einem gemeinsamen Dochtrohre vereinigen.

Die Firma Schuster u. Baer in Berlin bringt neuerdings sogen. Patent-Reichslampen in den Handel, welche alle anderen Lampen thatsächlich in den Schatten stellen, da die grösste Sorte, sogen. 40linige, 100 bis 110 Kerzen gibt. — Die Lampe zeichnet sich dadurch aus, dass das Luftzuführungsrohr *a* (Fig. 367) mitten durch den Oelbehälter *F* geht. Die Luft wird dann durch den sternartig gestalteten Einsatz *G* und die Brennscheibe *A* passend vertheilt. Ein anderer Theil der Verbrennungsluft tritt in bekannter Weise durch den Mantel zur Flamme. Wie sich Ref. durch Versuche überzeugt hat, eignet sich diese neue Lampe sowohl für amerikanisches Erdöl, wie auch für russisches sogen.

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 260 S. *177.

Kerosin. 100 Stundenkerzen kosten nur 4 Pf., so dass diese Lampe z. Z. als billigste Lichtquelle bezeichnet werden muss (vgl. J. 1883. 1229).

M. Arzberger in Wien (*D. R. P. Nr. 33 891) verwendet für Lampen mit langer Brenndauer zwei etwa gleich grosse Oel-

behälter *A* und *B* (Fig. 368 und 369 S. 1258), welche durch eine Rohrleitung *C'E* mit eingeschaltetem Brenner *D* verbunden sind. Der Brenner besteht aus einem Zuflussrohr d_1 und einem in demselben derart angeordneten Abflussrohr d_2 , dass dessen obere Mündung etwas unter der des äusseren Rohres steht und zwischen diesen beiden Rohrmündungen der Ueberfall des Oeles zum unteren Behälter hin stattfindet. Zugleich ist mittels dieser Anordnung die Brennstelle gebildet und besitzt dasselbst das Oel eine ringförmige, gewissermaassen in steter Bewegung sich befindende Oberfläche, wodurch und durch die Erwärmung seitens der Flamme die leichteren, flüchtigeren Bestandtheile desselben zur Verbrennung gelangen, wohingegen die schwereren sammt den darin enthaltenen Unreinigkeiten oder unverbrennbaren Bestandtheilen in das Rohr d_2 überfallen und sich nicht an dem Brenner, also an den Mündungen der Rohre d_1 und d_2 festsetzen können. Damit ein stetiger Abfluss dieser Oelbestandtheile stattfindet, kann die Mündung des Rohres d_2 mit einem oder mehreren Ausschnitten oder Einkerbungen versehen sein. — Die Zuleitung c_1 enthält ein Filter c_2 , welches aus mehreren Lagen Filtrirpapier bestehen kann, und ein oder zwei Nadelventile c_3 und c_4 zur Abhaltung der gröberen Unreinigkeiten und zur Regulirung des Oelzuflusses. Das Abflussrohr *E* ist bei e_1 getheilt und mit einem Behälter umschlossen, um den Zutritt von Luft von unten und zum Inneren des Rohres d_2 hydraulisch abzuschliessen. Bei e_2 ist ein Glasrohr angebracht, durch welches das vom Brenner abfliessende Oel sichtbar wird. Je nach dessen Menge wird der Oelzufluss mittels der Ventile c_3 und c_4 geregelt. — Wenn eine Lampe beispielsweise auf 6 Wochen gerichtet ist,

Fig. 367.

so wird nach Ablauf von 4 oder 5 Wochen der obere Behälter *A* wieder voll gefüllt, der untere *B* entleert und der Brenner *D* gereinigt. Da diese Lampe in besagter Frist bei jeder Witterung und Temperatur ohne Bedienung fortbrennt, so ist sie besonders geeignet, als Seeleuchte an

Fig. 368.

Fig. 369.

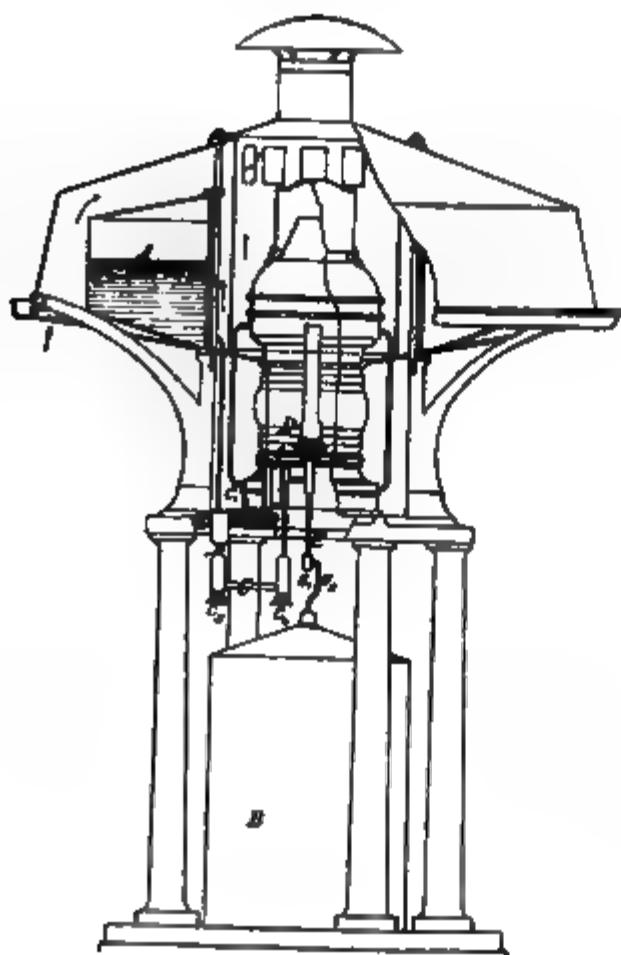


Fig. 370.

Fig. 371.



schwer zugänglichen Stellen angebracht zu werden, wo der beständige Aufenthalt eines Wärters unmöglich oder unbequem oder zu kostspielig sein würde.

G. W. Lyth in Stockholm (*D. R. P. Nr. 31 815) beschreibt eine Gasolinlampe mit zwei Brennern ¹⁾.

Ch. Barton in Branton (*D. R. P. Nr. 31 820) will die Baumwolldochte vermeiden, indem er den Zwischenraum zwischen zwei Glas- oder Porzellanröhren *a* und *c* (Fig. 370 und 371) mit gebranntem Gyps, Holzkohle, Bimstein o. dgl. füllt. Das innere Rohr ist mit einem Dochte versehen; doch kann derselbe auch unmittelbar in das im porösen Materiale befindliche Loch eingezogen sein, ohne Benutzung eines Glas- oder Porzellanrohres *c*. Das obere

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 257 S. *510.

Ende des Rohres *a* ist erweitert und flach zusammengedrückt, so dass es auf jeder Seite des Rohres *c* und über dem porösen Materiale einen kleinen Raum bildet. Hierdurch wird Raum für die Erzeugung der Oeldämpfe geschaffen, welche dadurch entstehen, dass der Docht angezündet wird, dieser den zusammengedrückten Theil des Rohres *a* erwärmt und dadurch die Verdampfung des Oeles bewirkt. Der kleine Docht brennt bis auf den Rand des Rohres *c* hinab, erhitzt den zusammengedrückten Theil des Rohres *a* und ebenso die obere Schicht des Gypses, wodurch das durch das poröse Material aufsteigende Oel verdampft und verbrannt wird.

Nach P. F. Frankland¹⁾ brennt eine solche Lampe zuerst mit kleiner Flamme; nachdem aber der Cylinder heiss geworden ist, verbreitet sich dieselbe über das ganze flache Ende des Porzellancylinders. Eine Lampe, welche 120 Grm. Erdöl enthielt, brannte regelmässig während 13 Stunden. Die Leuchtstärke änderte sich sehr wenig und betrug am Ende des Versuches 0,93 Kerzen. Die Kosten berechnen sich auf 2,7 Pf. für 12 Kerzenstunden; sie sind daher etwas höher als die bei gewöhnlichen Lampen, wo die Kosten 1,4 Pf. für 12 Kerzenstunden wohl kaum übersteigen. Bei den auf Eisenbahnen u. dgl. gewöhnlich verwendeten Oellampen kosten 12 Kerzenstunden aber mindestens 6,41 Pf., d. h. mehr wie 3 Mal so viel als mit der neuen Lampe. Auch bei den heftigsten Bewegungen und Erschütterungen soll die Lampe ruhig brennen und sich vollkommen gefahrlos erweisen.

Fig. 372.

Bei der Benzinlampe von Ch. J. Pigeon in Paris (D. R. P. Nr. 33157) ist der Oelbehälter mit Scheiben aus Wolle, Filz u. s. w. ausgefüllt, und es ist in der Mitte dieser Füllung eine auswechselbare Hülse aus Wolle vorhanden, welche sich an das Dochtrohr bezieh. an den Docht anschmiegt.

K. Pollak in Sanok (*D. R. P. Nr. 33211) schlägt vor, eine Benzin-kerze mit elektrischer Anzündevorrichtung zu versehen. Die im Leuchter *B* auf- und abschiebbare Kerze *A* (Fig. 372) trägt im Boden *a* aus Ebonit einen Metallstift *b*, welcher im isolirenden Lager *c* geführt wird und unten eine Zinkplatte *d* trägt. Von

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 387.

der Platte *f* führt ein isolirter Leitungsdraht *g* durch das oben gegabelte Rohr *h* zum Brenner *i*. Von dem auf dem einen Arme der Gabel befestigten isolirten Drahte *g* führt eine Platinspirale *v* nach dem anderen Gabelarme. Auf dem Boden des Leuchters ist eine Kohlenplatte *m* befestigt, auf welche eine Schicht *n* von schwefelsaurem Quecksilberoxyd aufgelegt ist; letzteres wird mit Wasser und Glycerin gehörig angefeuchtet und behufs Zusammenhaltens mit einem Leinwandlappen bedeckt. Beim Herabdrücken der Kerze *A* kommt die Zinkplatte *d* mit dem schwefelsauren Quecksilber *n* in Berührung. Es entsteht ein elektrischer Strom, welcher von der Zinkplatte *d* durch Stift *b*, Platte *f*, Draht *g*, Platinspirale *v*, Rohr *h*, Leuchter *B* zur Kohle *m* geht und die Platinspirale zum Glühen bringt. Andererseits hat sich beim Herabdrücken der Kerze *A* die Kappe *k* durch Anstossen an das feststehende Rohr *h* aufgeklappt, so dass die Zündung erfolgt. Nachdem die Kerze entzündet ist, lässt man dieselbe los, so dass sie unter der Wirkung der Feder *s* selbstthätig nach oben in die gezeichnete Stellung zurückgeht. — Eine entsprechende Anordnung beschreibt auch R. Otto in Weissenfels (*D. R. P. Nr. 33 897).

G. P y r m in Stolberg (*D. R. P. Nr. 31 437) hat bei Laternen zur Verlängerung des Zugglases einen im Schornsteinaufsatze drehbaren Blechcylinder angebracht. Der Oelbehälter wird durch einen von Blechen geleiteten Luftstrom gekühlt und die Flamme dadurch vor Luftzug geschützt.

S. R. Strattan in Washington (*D. R. P. Nr. 30 106) gibt eine von aussen anzündbare Laterne.

Sicherheitslampen werden von H. Pieper in Lüttich (*D. R. P. Nr. 30 110) und W. E. Garforth in Normanton (*D. R. P. Nr. 31 838) angegeben.

Sonstige Beleuchtungsvorrichtungen behandeln die D. R. P. Nr. 30 107, 30 108, 30 109, 30 111, 30 113, 31 693, 33 177.

Dochtputzer wurden von J. Bräutigam in Berlin (*D. R. P. Nr. 30 177) und H. Rieger in Aalen (*D. R. P. Nr. 33 899) angegeben ¹⁾.

Leuchtgas.

Bei der Rostfeuerung von J. Hasse und M. Vacherot in Dresden (*D. R. P. Nr. 29 323) werden die Brennstoffe durch die mit luftdicht schliessender Thür *C* (Fig. 373 bis 375) versehene Oeffnung *B* auf den Rost *A* gebracht. Schlacke und Asche werden durch die ebenfalls luftdicht schliessende Thür *E* entfernt. Sind beide Thüren geschlossen, so tritt die gesammte sogen. primäre Verbrennungsluft, durch Schieber *F* geregelt, rechts und links bei *G* in den Ofen ein, durchstreicht die Kanäle *H* in der Richtung der Pfeile und gelangt durch die Schlitzte *J* von rechts und links unter den Rost und somit zur Ver-

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 257 S. *509.

brennungsstelle. Wo es die Verhältnisse gestatten, kann die primäre Verbrennungsluft auch unter den Rauchkanälen *M* und *N* eingeführt und von da nach den Kanälen *H* geleitet werden. Die Verbrennungsgase gehen, nachdem sie den Ofen gleichmässig durchstrichen haben, in dem Rauchkanale *K* von vorn nach hinten, in *L* nach unten, in *M* von hinten nach vorn und in *N* von vorn nach hinten zum Schornsteinkanale. Auf

Fig. 373.

Fig. 374.

Fig. 375.

diesem Wege geben die abgehenden Rauchgase einen grossen Theil ihrer Wärme sowohl an die durch die Luftkanäle *H* strömende primäre Verbrennungsluft, als zur Verdampfung des Wassers in den unter dem Roste befindlichen Kasten *O* ab, welcher möglichst hoch mit Wasser gefüllt

ist; die sich daraus bildenden Wasserdämpfe schützen die Roststäbe vor der Verbrennung und gelangen weiter durch das heisse Brennmaterial zur Zersetzung in Wasser- und Sauerstoff, welcher erstere im späteren Laufe zur Verbrennung kommt. — Da das Brennmaterial in einer hohen Schicht auf den Rost gebracht und auch in solcher erhalten wird, so tritt eine vollständige Verbrennung nicht ein; es wird sich vielmehr ein nennenswerther Procentsatz Kohlenoxydgas bilden, zu dessen Verbrennung und der des gebildeten Wasserstoffes eine weitere Zuführung von Luft nöthig ist. Diese sogen. sekundäre Verbrennungsluft tritt auf der Rückseite des Ofens bei *P* ein, woselbst die Zuströmung dieser Luft durch den Schieber *Q* zu regeln ist; dieselbe durchströmt in der Richtung der Pfeile die Luftkanäle *R* und gelangt durch den Schlitz *S* zu dem vom Verbrennungsherde kommenden Kohlenoxyd- und Wasserstoffgase. Die Erwärmung der Kanäle *R* erfolgt durch die Ausstrahlung des sie umgebenden Mauerwerkes. Die Kanäle *H* können auch mit den Kanälen *R* derart verbunden werden, dass die sekundäre Luft erst die Kanäle *H* durchstreichen muss, ehe sie in die Kanäle *R* gelangt. — Nach brieflicher Mittheilung des Hrn. Hasse beträgt die Schütthöhe bei seiner Rostfeuerung 0,8 Meter. Die gebildeten Heizgase hatten folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure	5,4
Kohlenoxyd	26,4
Wasserstoff	9,2
Stickstoff	59,0

Die Vorwärmung der Verbrennungsluft ist so vollkommen, dass im Feuerherde eine Temperatur erzeugt wird, welcher auch die besten Chamottesteine nicht widerstehen würden, wenn nicht Wasserdampf zugeführt wird; letzterer soll also namentlich das Mauerwerk schützen, ausserdem eine vollständigere Vergasung der letzten Kohlenstoffreste bewirken. — Nach einer Angabe von Henneberg¹⁾ erfordert der Ofen an Unterfeuer 15 Procent der vergasten Kohlen. Ferner erzeugt Hasse mit schlesischen Kohlen aus 1 Retorte von $390 \times 520 \times 2700$ Millim. im Lichten und in 24 Stunden bis zu 300 Kubikmeter Gas, während der Jahresdurchschnitt für alle Gasanstalten Dresdens bei Verwendung von schlesischen und sächsischen Kohlen im vorigen Jahre 259,8 Kubikmeter betrug.

W. Horn in Bremen (*D. R. P. Nr. 27 800) hat gefunden, dass bei seinem Retortenofen die Herdwangen leiden, da die anliegenden Koks durch die durch den Schlackenschacht eintretende Luft zum starken Glühen kommen. Die Luft soll daher nur mitten in die Brennstoffschicht eingeführt werden. Zu diesem Zwecke reicht der Stein *d* (Fig. 376 und 377) nicht wie früher über die ganze Herdbreite hinweg, sondern bedeckt nur einen schmalen seitlichen Schacht *a*, welcher am hinteren Ende durch den Stein *c* geschlossen wird und nur nach der

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885 S. *50.

Ofenmitte zu offen ist. Die vorn durch die freie Mündung dieses Schlackenschachtes eintretende äussere Luft wird also seitlich abgelenkt und strömt in einer Art keilförmiger Längsschicht an der Innenkante

Fig. 376.

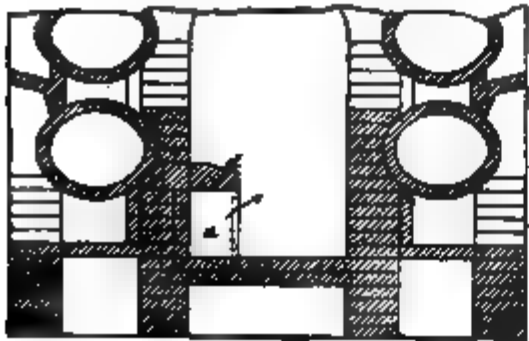


Fig. 377.

des Decksteines *d* und des hinteren Abschlusssteines *c* vorbei in das Brennmaterial ein (J. 1882. 1103).

C. Brandenburger in Cronstadt (*D. R. P. Nr. 28 354) will bei seinem Retortenofen die Verbrennungsluft vorwärmen. Desgleichen M. Bogetti in Asti (*D. R. P. Nr. 30 303) 1).

Zur Destillation von Kohlen und ähnlichen Stoffen empfiehlt A. Coze in Reims (*D. R. P. Nr. 33 959) schräg liegende Retorten, so dass die oben eingestürzten Kohlen eine gleichmässige Schicht bilden und die Rückstände leicht herausrutschen. Das hochliegende Ende der Retorten *a* (Fig. 378) ist mit einer Ansatzröhre *b* zum Einfüllen des Materials

Fig. 378.

versehen; dieselbe steigt senkrecht aufwärts, bis sie aus dem Ofen antritt, wo sie alsdann mit einem Deckel *c* fest verschlossen ist. Das an jeder

1) Dingl. polyt. Journ. 256 S. *172 u. *541.

Ansatzröhre befindliche Kniestück bildet auf einer gewissen Strecke die Verlängerung der Retorte und der durch den Fall der Masse in dem Kniestücke hervorgebrachte Stoss in Verbindung mit der Neigung der Retorten bewirkt eine geeignete Vertheilung dieser Masse in einer gleichmässigen Schicht, d. h. die Oberfläche der in der Retorte befindlichen Masse soll dem Boden der Retorte ziemlich parallel sein, was allerdings für eine gute Destillation sehr vortheilhaft ist, da auf diese Weise in der Retorte der für ein freies Entweichen der Gase erforderliche Raum geschaffen wird. Das Destilliren geht somit in derselben Art vor sich wie bei den wagerecht beschickten Retorten und geschieht das Beschicken einer jeden Retorte bei dieser Einrichtung durch Kippwagen *h* auf einmal. Eine mit einem doppelten Deckel versehene Ansatzröhre *d* dient dazu, das Kniestück der Beschickungsröhre, falls solches sich verstopft hat, wieder frei zu machen. Um die Röhren *b* immer auf einer geeigneten Temperatur zu erhalten, werden dieselben mit einer Sandschicht umgeben. Die Kohle kann an dem niedrigsten Theile der Retorte mittels einer durch einen Fuss gehaltenen und in eine einfache Kehle eingelassene bewegliche Platte *e* aufgehalten werden. Die aufsteigende Röhre *f* sowie die Hydraulik *g* haben die übliche Constuction. Da die Neigung der Retorten fast dieselbe ist wie diejenige, bei welcher die Masse zu gleiten anfängt, so genügt es angeblich, den vorliegenden Stücken einen leichten Anstoss zu geben, um ein selbstthätiges Entleeren der Retorte herbeizuführen; Koks fällt hierbei in den bereit stehenden Karren *i*¹⁾.

Nach Th. Hahn in Posen und G. Pflücke in Meissen (*D. R. P. Nr. 30 016) sind in den gewöhnlichen Gasbereitungsöfen die

Fig. 379.

Fig. 380.

Chamotteretorten paarweise durch Chamotteröhre *b* (Fig. 379 und 380) in der Hinterwand des Ofens verbunden. Die Retorten *a* haben

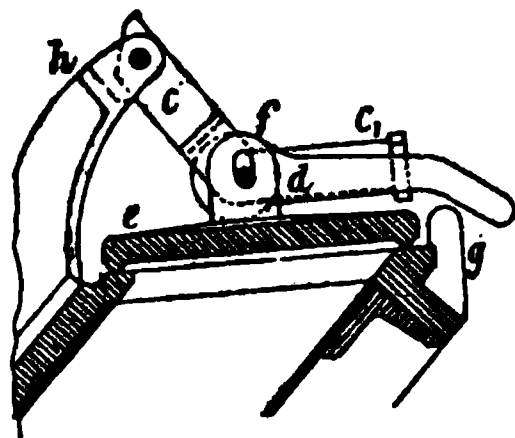
1) Revue industr. 1885 S. *395.

vorn, wo die frischen Kohlen eingeworfen werden, gusseiserne Mundstücke *m* mit den gusseisernen Aufsteigröhren *c* und Tauchröhren *d*. Die Retorten gehen ferner durch die Hinterwand hindurch und haben am hinteren Ende ein kürzeres, sonst gleiches Mundstück *n* mit Deckel wie vorn. Etwa am Ende der lichten Tiefe des Ofens ist eine Querswand *p* in jeder Retorte angebracht, welche oben eine Oeffnung für den Durchgang des Gases nach den Verbindungsrohren *b* besitzt. Die Tauchröhren *d* zweier verbundener Retorten haben eine gemeinsame Verschlussvorrichtung *f*, welche eine der beiden Rohre stets verschlossen hält. Dadurch soll erreicht werden, dass das in einer Retorte aus frisch eingeworfenen Kohlen sich entwickelnde Gas wegen Verschlusses des entsprechenden Tauchrohres nicht den Weg durch das Aufsteigrohr machen kann, sondern mittels des Verbindungsrohres *b* die zweite Retorte, in der beinahe abdestillirte Kohlen liegen, welche fast nur noch Wasserstoff geben, durchziehen, sich mit diesem Wasserstoffgase verbinden muss. Hierauf gelangen beide gemeinsam durch das Aufsteigrohr *c* und durch das offene Tauchrohr *d* in die Hydraulik *e*, um von da weiter geführt zu werden. Die aus frischen Kohlen sich entwickelnden Gase berühren auf diesem weiteren Wege, welchen sie zu machen gezwungen werden, mehr glühende Retortenwände und sollen dadurch vollständiger in Leuchtgas zersetzt werden. Die sich später wieder absetzenden Kohlenwasserstoffe, welche wegen ihres zu hohen Kohlenstoffgehaltes zu unbeständig sind, finden auf diesem längeren Wege in der zweiten Retorte Wasserstoff vor und verbinden sich unter Einwirkung von Glühhitze mit demselben zu Leuchtgas. Man soll bei diesem Verfahren aus derselben Menge Kohlen mehr Gas und von grösserer Leuchtkraft erzielen, als bei der jetzt allgemein üblichen Methode, wo die erst kurz vorher entwickelten Kohlenwasserstoffgase gleich zu den Aufsteigrohren *c* in die Vorlage *e* gelangen können.

W. R. Jones in Rom (*D. R. P. Nr. 32 317) empfiehlt einen zweitheiligen Ofen zur Retortenerhitzung¹⁾.

Für die Reinigungsöffnungen von Theervorlagen, Retortenmundstücke u. dgl. hat Jul. Hasse in Dresden (*D. R. P. Nr. 31 554) den in Figur 381 skizzirten Hebel- und Excenter-Deckelverschluss angegeben. An dem Mundstücke ist in dem Arme *h* um einen Zapfen drehbar das eine Ende des Hebels *c* angeschlossen, welcher an seinem anderen Ende gabelförmig gestaltet ist und sowohl den Knopf *f* des Deckels *e*, als auch einen zweiten Hebel *d* zwischen sich fasst. Der Hebel *d* ist um den Gelenkzapfen an dem Deckel *e* als Excenter ausgebildet und kann auf diesem Zapfen etwas seitlich verschoben

Fig. 381.



1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 257 S. *466.

werden, so dass er entweder frei drehbar ist, oder sich zwischen zwei Vorsprüngen der Verlängerung c_1 der einen Gabelseite des Hebels c befindet. Beim Aufsetzen des Deckels e ist der Hebel d frei drehbar und wird der Deckel e durch eine Drehung des Hebels d nach oben von dem Excenter auf der Anlagefläche erst gegen die Knagge g hin verschoben und, wenn der Deckel an g Widerstand findet, fest gegen seinen Sitz angepresst. Um den Deckel e abzuheben, braucht man denselben nur durch Niederdrücken des Hebels d zu lösen, dann den Hebel zwischen die Vorsprünge an c_1 zu bringen und, da die beiden Hebel c und d nun verbunden sind, den Hebel d wieder aufwärts zu bewegen.

Die Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellschaft in Berlin (*D. R. P. Nr. 30 881) benutzt bei ihren Retortenmundstücken, Feuerthüren u. dgl. eine Schraube, welche die Achse des Verschlusses derart schneidet, dass der Verschlussdeckel beim Schliessen wie beim Oeffnen eine gleitende Bewegung auf der Dichtfläche annehmen muss.

Nach A. Klönne in Dortmund (*D. R. P. Nr. 30 860) werden Steigrohrverstopfungen auch dadurch vermieden, dass man im Retortenkopfe oder in der Retorte einen Ansatz anbringt, so dass ein Theil des Gases zwischen den Kohlen und der Retortenwandung zum Stehen gebracht wird. Auf diese Weise tritt diese Gasschicht als Isolator zwischen der heissen Retortenwandung und zwischen dem Kohlenraume auf, so dass nicht so viel Wärme aus dem Ofen in den Gasraum dringen kann. Das Gas kann nicht überhitzt werden und geht mit seiner niedrigen Temperatur und seinem Theer- und Wassergehalte in die Steigrohre (vgl. J. 1884. 1292) ¹⁾.

Im Anschlusse an die früheren Untersuchungen über Retortenöfen mit Gasfeuerung (J. 1883. 1263) bemerkt F. Fischer ²⁾, dass die besprochenen drei Stettiner Oefen umgebaut sind und zwar zwei nach der verbesserten Construction Hasse und Didier (I und II), während die äussere Ecke jetzt ein Münchener Ofen (III) einnimmt. Ende December 1884 aus den Generatoren entnommene Gasproben ergaben im Durchschnitte von je 4 bezieh. 6 Proben:

	I	II	III
Kohlensäure . . .	6,05	6,30	8,61
Kohlenoxyd . . .	25,82	27,54	22,40
Methan . . .	0,65	0,50	0,90
Wasserstoff . . .	9,42	11,04	14,22
Stickstoff . . .	58,06	54,62	53,87
	100,00	100,00	100,00

1 Kilogramm. Koks mit 93 Proc. Kohlenstoff gibt demnach:

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 256 S. *542.

2) Dingl. polyt. Journ. 258 S. 28.

	I	II	III
Kohlenoxyd	1,37	1,38	1,21
Methan	0,03	0,03	0,05
Wasserstoff	0,50	0,55	0,77
Kohlensäure	0,32	0,32	0,46
Stickstoff	3,08	2,74	2,91
	5,30	5,02	5,40

Der Brennwerth beträgt daher 5740, 5900 und 6110 W.-E., ist somit nicht erheblich verschieden, wenngleich im Münchener Ofen (J. 1880. 878) mehr Wasser zersetzt wird. Die Untersuchung der Verbrennungsgase ergab im Durchschnitte:

	I	II	III
Kohlensäure	17,5	17,9	18,0
Kohlenoxyd	Spur	0	Spur
Sauerstoff	2,5	2,4	1,9
Stickstoff	80,0	79,7	80,1
Temperatur unten	590°	610°	398°
„ oben	710°	725°	520°

Dass die Gase die Regeneration des Münchener Ofens nur mit 400° verlassen, erklärt sich aus der Art des Wassergefäßes, gegenüber dem geschlossenen Verdunstungsgefäße beim Hasse-Didier'schen Generator. In allen Fällen nehmen die Gase von dem Ende der Regeneration unter dem Ofen bis da, wo der Schornstein oben auf dem Ofen herausragt, erhebliche Wärmemengen auf, so dass es vortheilhafter sein würde, die Abzugskanäle seitlich ausserhalb des Ofens zu legen. — Jedenfalls bestätigen auch diese Versuche die Vorzüge der Gasfeuerung gegenüber der Rostfeuerung.

R. Blochmann¹⁾ macht bemerkenswerthe Mittheilungen über die Betriebscontrole der Gasanstalten. Derselbe berechnet die Menge des gewonnenen Leuchtgases nach der Formel $x = (1,294 \times S) : (1 + 0,00366 t)$, wobei x das Gewicht von 1 Kubikm. Leuchtgas in Kilogramm, S das specifische Gewicht auf Luft bezogen, t die Temperatur bedeuten und ein dem normalen Barometerstande entsprechender Druck vorausgesetzt ist²⁾. So wurden von Januar bis December 1884 folgende Grenz- und Durchschnittszahlen für die Ausbeute aus 100 Kilogr. englischer Kohlen gefunden:

	Maximum	Minimum	Durchschnitt
Leuchtgas	15,5 Kilogr. (Juni)	12,0 Kilogr. (Dec.)	14,7 Kilogr.
Koks	74,3 „ (Juli)	71,1 „ (Nov.)	72,5 „
Theer	6,2 „ (Jan.)	4,4 „ (Nov.)	5,1 „
Gesamtausbeute	94,7 Kilogr. (Juli)	89,6 Kilogr. (Nov.)	92,3 Kilogr.

Im Durchschnitte wurden also aus 100 Kilogr. Kohlen zusammen 92,3 Kilogr. Leuchtgas, Koks und Theer erhalten. Hierzu kommt noch

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1885 S. 404.

2) Bei der Berechnung der Gewichtsmengen des Gases wurde das specifische Gewicht 0,400, die Durchschnittstemperatur von 15° und ein Druck von 760 Millimeter zu Grunde gelegt.

das Ammoniakwasser; es sind ferner die Verluste zu berücksichtigen, welche durch verschiedenartige Umstände veranlasst werden. Frühere Jahre ergaben in derselben Weise:

	Jahrgang	1878/79	1879/80	1880/81	1881/82	1882/83	1883/84	Mittel
Gas	Kilogramm.	14,5	14,0	15,2	15,2	15,4	15,3	14,9
Koks	„	73,2	74,2	74,2	74,2	72,4	72,3	73,7
Theer	„	5,4	5,1	4,8	4,8	5,4	5,2	5,1
		93,1	93,3	94,3	94,2	93,2	92,7	93,5

Hiernach würden für Ammoniakwasser und Verluste im J. 1880/81 nur 5,7 Proc. übrig bleiben, was wohl zu wenig ist. — Auf den Berliner Gaswerken lieferten 100 Kilogramm. schlesische Kohlen:

	Jahrgang	1879/80	1880/81	1881/82	1882/83	Mittel
Gas ¹⁾	Kilogramm.	14,0	14,0	14,0	14,1	14,0
Koks	„	69,1	70,4	67,9	66,5	68,5
Theer	„	5,0	5,1	5,1	5,0	5,05
Ammoniakwasser	„	11,3	10,9	10,5	10,4	10,8
		99,4	100,4	97,5	96,0	98,35

Von dem Ammoniakwasser stammt nur ein Theil aus den vergasten Kohlen, ein anderer wird aus der Wasserleitung in die Scrubbers eingeführt. Es müssen daher die Fabrikationsverluste grösser sein als der Unterschied aus dem Gewichte der verarbeiteten Kohle und der Menge sämtlicher Produkte, im J. 1882/83 also mehr als 4 Proc.; sie werden veranlasst durch Verbrennen von Gas beim Oeffnen der Retorten, durch die Graphitbildung in denselben, in Folge der Entfernung der schädlichen Bestandtheile durch den Reinigungsprocess; es kommen dazu Verluste, welche bei der mechanischen Aufbereitung und durch die Verwitterung der meist im Freien lagernden Koks entstehen u. a. m. Diese Verluste werden mindestens 5 Proc. betragen. — Da die verkauften Koks bis 10 Proc. Wasser enthalten, so sind die gewöhnlich gemachten Betriebsergebnisse nicht unmittelbar vergleichbar. Blochmann hat daher die Mengen und die Zusammensetzung der entgasten Kohlen und der erzeugten Produkte festzustellen gesucht. Die verwendeten Kohlen „Nettleworth Primerose“, eine Durchschnittsprobe der erhaltenen Koks und eine am 15. April 1885 genommene Probe Theer hatten folgende Zusammensetzung:

	Kohle	Koks	Theer
Kohlenstoff	83,0	80,7	77,6
Wasserstoff	5,1	1,0	4,5
Asche	3,2	5,4	0,1
Wasser	1,5	7,3	5,9
Sauerstoff (Differenz)	7,2	5,6	11,9
	100,0	100,0	100,0

Für Leuchtgas wurde die frühere Analyse ¹⁾ des Königsberger Leuchtgases zu Grunde gelegt; demnach wog 1 Kubikm. bei 15° mit Wasserdampf gesättigt 0,482 Kilogramm. und enthielt Gewichtsprocent:

1) Vgl. F. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe 1885 S. 287.

Kohlenstoff	55,5
Wasserstoff	24,1
Wasserdampf	2,6
Sauerstoff und Stickstoff . . .	17,8

Auf Grund der Betriebsergebnisse und der ausgeführten Analysen berechnen sich folgende Zahlen für Elementarbestandtheile:

	1 Kohlen- stoff	2 Wasser- stoff	3 Asche	4 Wasser	5 Sauerstoff Stickstoff
100 Kilogrm. Kohlen gaben:					
92,3 Kilogrm. Produkte					
72,5 Koks —	58,4	0,7	3,9	5,4	4,1
14,7 Gas —	8,2	3,5	—	0,4	2,6
5,1 Theer —	4,0	0,2	—	0,3	0,6
	70,6	4,4	3,9	6,1	7,3
100 Kilogrm. Kohlen enthielten:	83,0	5,1	3,2	1,5	7,2
Differenz:	— 12,4	— 0,7	— 0,7	+ 4,6	+ 0,1

Bei dieser Zusammenstellung konnte das Ammoniakwasser nicht berücksichtigt werden, weil die Menge desselben nicht bekannt war. Es ist dies für das Gesammtergebniss kaum von Belang, da, selbst wenn 100 Kilogrm. Kohlen 10 Kilogrm. Ammoniakwasser mit 3 Proc. festen Stoffen geliefert hätten, die Tabellenposten 1, 2 und 5 zusammen nur um 0,3 Kilogrm. vermehrt und allein Posten 4 wesentlich verändert worden wäre. Dieselbe ergibt bereits einen beträchtlichen Ueberschuss und beweist somit, dass der grösste Theil des in den Produkten enthaltenen Wassers nicht aus den Kohlen stammt. Der Verlust an Wasserstoff lässt sich aus der Vernachlässigung des Ammoniakwassers erklären. Sucht man den fehlenden Wasserstoff hier, so kommt man zu dem Schlusse, dass bei der Vergasung 6,3 Kilogrm. Wasser erzeugt wurden, gebildet aus 0,7 Kilogrm. Wasserstoff und 5,6 Kilogrm. Sauerstoff. Es würde hieraus weiter folgen, dass auch der in sämtlichen Produkten gefundene Sauerstoff erheblich grösser ist, als dem Sauerstoffgehalte der Kohlen entspricht, und zu dem Schlusse führen, dass der grösste Theil des in den Koks, sowie ein Theil des im Leuchtgase enthaltenen Sauerstoffes aus einer anderen Quelle herrührt. Auch das chemische Verhalten des Kohlenstoffes spricht dagegen, dass der Koks die glühenden Retorten mit 5,6 Proc. Sauerstoff (wie bei der Analyse gefunden wurde) verlässt. Es ist vielmehr anzunehmen, dass der Koks beim Löschen in Folge von Wasserzersetzung oder während des Lagerns aus der Luft Sauerstoff aufnimmt. In das Gas gelangt Sauerstoff beim Laden der Retorten. Für den Verlust von 12,4 Kilogrm. Kohlenstoff ist nach Blochmann keine befriedigende Erklärung zu finden. (Wohl in der verschiedenen Zusammensetzung des Leuchtgases. Ref.) — Brauchbare Durchschnittsproben der

Kohlen wird man erhalten können, wenn man jeden Tag Proben nimmt, welche in einem bestimmten Gewichtsverhältnisse, z. B. 1 : 1000, zu den entgasten Kohlen stehen. Wenn z. B. täglich im Durchschnitte 50 Tonnen Kohlen verbraucht werden, so würden von verschiedenen Theilen derselben 50 Kilogr. zu entnehmen und nun auf irgend eine Art, am besten in einer Mahltrommel, zu zerkleinern und zu mischen sein. Von dem Kohlenpulver verwahrt man 1 Kilogr. in einem verschlossenen Gefässe und bringt, nachdem diese täglichen Proben zusammen das Gewicht von 50 Kilogr. erreicht haben, das Ganze wiederum in die Mahltrommel und entnimmt, sobald es hier gut durch einander gemischt ist, eine Durchschnittsprobe für den Analytiker. Auf diese Weise werden für einen Betrieb von etwa 18 000 Tonnen jährlich 6 Analysen erforderlich. Die Grösse des Fehlers, welcher bei einer derartigen Probeentnahme entstehen könne, würde die Analyse zweier gleichzeitig und unabhängig von einander erhaltenen Durchschnittsproben ergeben. Ganz ähnlich ist bei der Untersuchung von Koks und Theer zu verfahren und endlich würde eine Reihe von Gasanalysen nöthig sein, wobei man sich jedoch auf die Bestimmung des specifischen Gewichtes und der bei der Verbrennung einer bestimmten Leuchtgasmenge erzeugten Wassers und Kohlensäure beschränken könnte. — Auf diese Weise würde man die Ausbeuteverhältnisse und Fabrikationsverluste verschiedener Gasanstalten vergleichen können. Regelmässige Kohlenanalysen werden ferner dem Betriebsleiter Aufschluss geben, ob die Kohlen in gleichbleibender Beschaffenheit geliefert werden, welche Aenderung sie beim Lagern erfahren u. dgl. m. Endlich scheint nicht ausbleiben zu können, dass, wenn dieser Vorschlag Beachtung findet, bessere Aufschlüsse über die Abhängigkeit der Brauchbarkeit einer Kohle zur Gasfabrikation von ihrer Zusammensetzung erhellen werden, als wir zur Zeit besitzen.

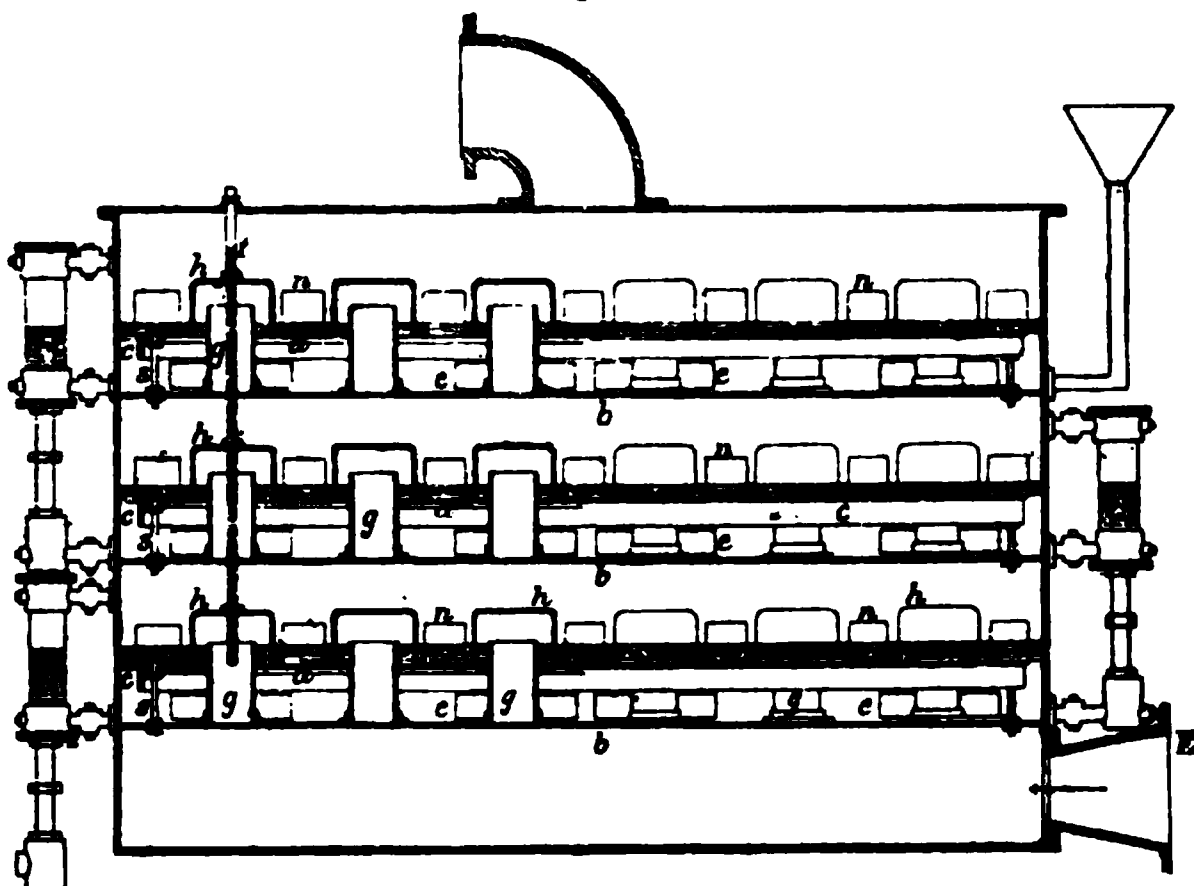
W. L. Wright¹⁾ bespricht die Prüfung von Gaskohlen und unterscheidet: 1) Laboratoriumsanalyse zur Bestimmung von Feuchtigkeit, flüchtigen Bestandtheilen, Koks und Schwefel und 2) praktische Untersuchung durch Destillation in einer kleinen Eisenretorte oder in Thonretorten, welche mit den nöthigen Kühlapparaten versehen sind. Die einfache Bestimmung der Bestandtheile der Kohlen gibt wenig Anhaltspunkte über die aus der Kohle im Grossen zu erwartende Gasausbeute (vgl. S. 1268). Von grösserer Wichtigkeit für den Leuchtgasfabrikanten ist die Prüfung der Kohle durch Destillation. Wenn dieselbe im Kleinen in eisernen Retorten ausgeführt wird, so sind die Ergebnisse aber auch nur annähernd richtig. Die Gasfabrik in Nottingham hat deshalb eine eigene kleine Gasfabrik zu Destillationsversuchen im grösseren Maassstabe errichtet. Mehrere Retortenöfen wurden mit eigenen Waschthürmen, Gasreinigern und einem Gasometer verbunden. Während der Zeit, in welcher keine Versuche ausgeführt wurden, können die Gase wie früher durch die grossen Absorptionsapparate in den grossen Gasometer geleitet

1) Journ. Soc. of Chem. Industr. 1885 S. 656.

werden. Die einzelnen Versuche dauern durchschnittlich eine Woche. Die Leuchtgasmenge, Koks, Theer und Ammoniak werden täglich bestimmt. Die so erhaltenen Ausbeuten stimmen sehr genau mit den nachher beim regelmässigen Arbeiten erhaltenen Ausbeuten überein.

Bei dem von A. Klönne in Dortmund (*D. R. P. Nr. 31 499 u. 30 860) verbesserten Colonnenwascher geht, wie Fig. 382 zeigt, das bei *E* eintretende Gas durch die auf den unteren Böden befindlichen

Fig. 382.



Aufsätze *g* unter die Hauben *h*, welche auf dem Siebboden *a* befestigt sind. Das Gas tritt von hier unter den Siebboden *a* und wird durch den Vorsprung *c* gezwungen, in feinen Strahlen in dem über dem Boden befindlichen Wasser aufzusteigen. Reinigungsöffnungen *e* und mit Glas-scheiben geschlossene Schaulucken *n* vervollständigen den Apparat. Um bei Anwendung gewölbter Siebböden die Wölbung beliebig regeln zu können, werden die Gusshauben *h* durch Schrauben *t* nach oben gedrückt, während die Ränder der Böden durch Schrauben *s* gehalten werden.

W. Th. Walker in London (*D. R. P. Nr. 31 905) füllt den Scrubber wesentlich mit Koks¹⁾.

Um nach R. Fleischhauer in Merseburg (*D. R. P. Nr. 31 989) die Oberflächen der Scrubbereinlagen rein zu erhalten, soll von Zeit zu Zeit ein starker Flüssigkeitsstrahl eingeführt werden. Der dazu verwendete Apparat besteht aus einem Gefässe *a* (Fig. 383 S. 1272), an welchem die Tragschneide *c* einseitig befestigt ist. In Folge des Gegengewichtes *p* wird das leere Gefäss stets bei *e* aufsitzen. Wird nun in die Trichter-dülle *g* irgend eine Flüssigkeit eingelassen, so wird sich, da der Gefäss-raum nach rechts von Mitte Tragschneide aus grösser ist, auch eine grössere Menge Flüssigkeit daselbst ausbreiten; je höher also der Flüssig-

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 256 S. *542; 257 S. *473.

keitsspiegel steigt, desto mehr wird der Schwerpunkt des Apparates nach rechts sich schieben, bis die Flüssigkeit der rechten Seite das Gewicht p der linken Seite überwiegt, und in Folge dessen das Gefäß plötzlich nach

Fig. 383.

rechts stürzen und auf die Stütze f auflegen. Auf der rechten Seite des Gefäßes sind eine Anzahl heberartig wirkender Rohre h eingesetzt. Stürzt nun das Gefäß nach rechts, so werden sich die Heber füllen und zum gleichzeitigen Auslaufe kommen. Mit dem Abnehmen der Flüssigkeit wird sich der Schwerpunkt wieder nach links schieben und auch das Gefäß wieder nach links gekippt werden. Durch diese Be-

wegung jedoch wird die Thätigkeit der Heber nicht unterbrochen, sondern die Flüssigkeit wird schnell bis auf den Boden des Gefäßes auslaufen.

Bei dem Gaswaschapparate von E. Ledig in Chemnitz (*D. R. P. Nr. 31196) sind ebenfalls Kippapparate angewendet.

F. Weck in Lilleshall, England (D. R. P. Nr. 30416) will zum Waschen und Reinigen von Leuchtgas in Bewegung gesetzte endlose Bänder verwenden, welche theilweise in die Waschflüssigkeit eintauchen. Die auf den Bändern niedergeschlagenen festen Stoffe werden an passenden Stellen abgebürstet. (Der Apparat wird wegen Mangel an Einfachheit kaum Anwendung finden.)

Noch weniger empfehlenswerth erscheint der Vorschlag von G. Gregoire in Paris und Ch. Scharrer in Strassburg (*D. R. P. Nr. 30392), das zu reinigende Leuchtgas durch Rohre zu leiten, welche von einer durch eine Kaltluftmaschine auf -29° abgekühlten Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium umgeben sind.

Nach F. Pelzer in Dortmund (*D. R. P. Nr. 28790) wird das rohe Leuchtgas durch einen Raum geleitet, in welchem von Wasser durchflossene Kühlrohre aufgestellt sind. Von hier wird das Gas durch Centrifugalgebläse angesaugt und durch mit Wasser berieselte Drahtgeflechte gedrückt.

O. Mohr in Dessau (*D. R. P. Nr. 33412) setzt seinen Condensator für Leuchtgasfabriken aus einer Menge kegelförmiger Abschnitte zusammen; in die so gebildeten weiten Rohre werden ähnlich gebildete Kühlrohre eingefügt, welche von Wasser durchflossen werden. Die Reinigung soll dadurch befördert werden, dass das Gas häufig seine Bewegungsrichtung wechseln muss¹⁾.

Bei dem Leuchtgascondensator von W. Th. Walker in Highgate, London (*D. R. P. Nr. 33388) sind zwei in einander stehende

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 259 S. *88.

Cylinder verwendet, von denen der innere, schwach kegelförmig gestaltete mit dem weiten Ende nach oben steht, wie in Fig. 384 veranschaulicht ist, so dass der Raum zwischen den beiden Cylindern oben enger ist als unten. Angeblich soll sich in Folge dessen kein Naphtalin u. dgl. festsetzen können, sondern wieder abfallen. Der Boden *n* ist nach dem Theerabflusse *v* und *L* zu geneigt. Die Kühlung der Aussenwand ge-

Fig. 384.

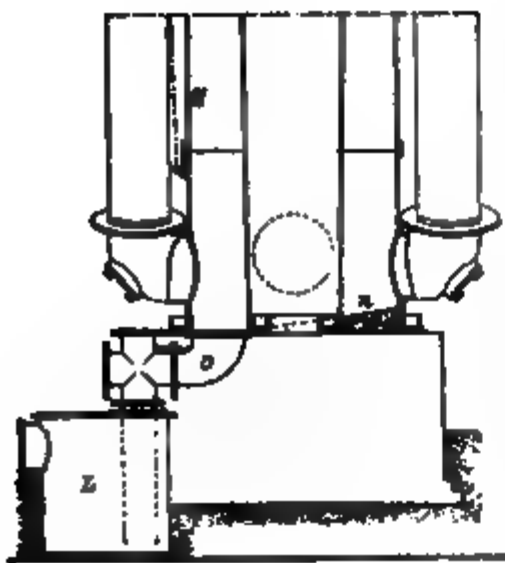


Fig. 385.

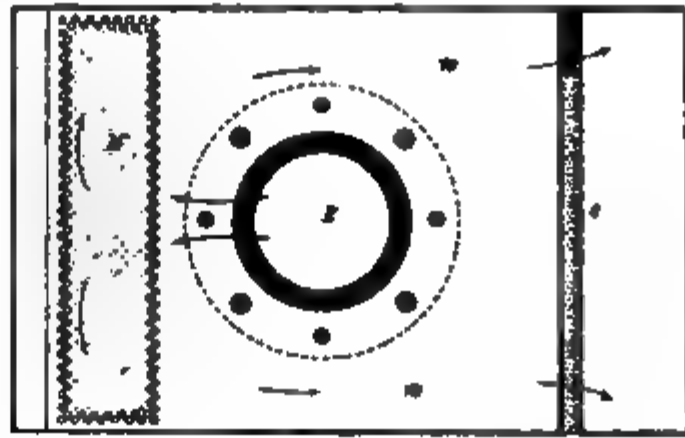


Fig. 386.

schiebt von dem ringförmigen Troge *c* aus, zwischen welchem und der äusseren Cylinderwand *H* eine dicke Filzlage eingeschoben ist, in der das Wasser gleichmässig durchsickern soll.

F. Alavoine¹⁾ in Beauvais lässt das Gas durch das Rohr *E* (Fig. 385 und 386) in Ammoniakwasser treten,

zwingt es mittels der 3 Centim. hohen Vorsprünge *v* durch die Siebplatte *M* in den Zwischenraum *w* zu treten, dann durch das schräge Sieb *e* und die wagerechte Siebplatte *N* fein vertheilt durch die darüber stehende, 6 Millim. hohe Schicht Ammoniakwasser aufzusteigen. Die ganze Vorrichtung hängt in einem Kessel, aus welchem Theer und Ammoniakwasser in bekannter Weise abgelassen werden.

J. Quaglio in Berlin (*D. R. P. Nr. 33 266) versucht die Stellbarkeit des Wasserstandes im Livesey'schen Gaswasser zu verbessern.

Bei dem Apparate zur Reinigung von Leuchtgas mit Ammoniak von F. C. Hills in Deptford (Engl. P. 1884 Nr. 5874) tritt durch das Rohr *b* (Fig. 387 S. 1274) Gaswasser ein, welches durch ein Sieb vertheilt über die auf dem Roste *e* ruhende Koksfüllung fließt. Auf den Rosten *s* liegen Dampfschlangen *d*, um das niederrieselnde Gaswasser und

1) Portef. éconóm. des Machines 1885 S. *172.

das von *G* aus aufsteigende Gas zu erwärmen, während das gereinigte Gas durch Rohr *g* entweicht.

Oelgas. H. Hirzel in Plagwitz-Leipzig (*D. R. P. Nr. 30 745) will Retortenöfen zur Herstellung von Oelgas mit Gasfeuerung versehen. Das Heizgas, welches in dem durch die verschliessbare Oeffnung *B* (Fig. 388 und 389) gefüllten Generator *A* gebildet wird,

Fig. 387.

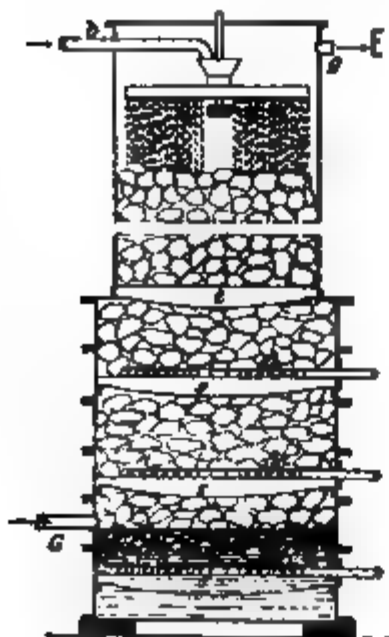


Fig. 388.

Fig. 389.

geht von dem Sammelkanale *C* aus durch Schlitz *c* in die Mischkanäle *e*, in welche auch die in den Kanälen *a* vorgewärmte Verbrennungsluft durch Schlitz *c* eintritt. Die zur Vergasung erforderliche Luft tritt durch Kanal *J* in den Generator über dem Roste ein, während der Aschenfall durch Platten *L* geschlossen bleibt.

Der von H. Müller in Wernigerode und F. Blath in Chemnitz (*D. R. P. Nr. 30 524) für die Erzeugung von Mischgas bestimmte Ofen, besteht aus einem zweitheiligen Chamottecylinder. Der durch seine Doppelwandungen gebildete Zwischenraum ist durch senkrechte Scheidewände in zwei Abtheilungen getrennt; in ersterer soll Wassergas, in letzterer Oelgas erzeugt werden, welche durch Schlitz in den einen mittleren Raum treten. Dieser wird durch Ziehen des Schiebers aus dem höheren Behälter mit Kohlen gefüllt. (Wohl nicht praktisch.)

S. C. Salisbury in New-York (*D. R. P. Nr. 31 971) empfiehlt die Herstellung von Leuchtgas aus Wasserdampf und Kohlenwasserstoffen¹⁾.

Bei der Herstellung von Leuchtgas aus flüssigen Kohlenwasserstoffen ist es nach L. Starck in Mainz (*D. R. P. Nr. 28 584 u. 31 330) unvortheilhaft, das Oel unmittelbar in die Retorten einzuführen; er empfiehlt daher ein Gemenge von 100 Th. Moostorf und 500 Th. Oel, welchem noch staubförmige Steinkohlen beigemischt werden können, in gewöhnlichen Retortenöfen zu vergasen. — Um ein billigeres Gas für Gaskraftmaschinen oder Heizungszwecke zu er-

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 257 S. 471.

zielen, sollen zwei mit einander verbundene Retorten W und w (Fig. 390) zur Entwicklung von Wasserstoff dienen. Die obere Retorte wird mit Drehspänen, Wirrdraht o. dgl. gefüllt und in die mit Koks oder Kohlen beschickte untere Retorte wird durch ein seitliches Rohr Wasserdampf eingeführt. Der entwickelte Wasserstoff entweicht in die Vorlage. Die Feuergase treten durch Oeffnungen e in die beiden seitlichen Abtheilungen, um die vier mit Moostorf und Oel beschickten Retorten v zu erhitzen und dann nach unten zum Schornsteine zu entweichen. Das gebildete Oelgas soll nach Bedarf mit dem unreinen Wasserstoffe gemischt werden. Von recht zweifelhaftem Werthe ist der Vorschlag, durch Rohre p und i in die Feuerung Wasserdampf einzublasen und das gebildete Wassergas, nach Schliessen des Schornsteinzuges, durch Oeffnungen der Retorten m aufzufangen und dem Gasbehälter zuzuführen. (Kaum vortheilhaft.)

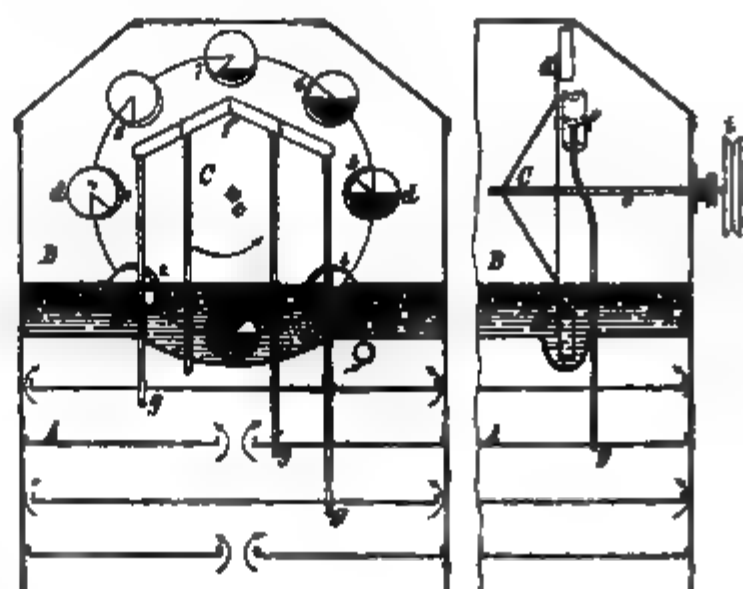
W. F. Ch. McCarty in Philadelphia (*D. R. P. Nr. 30 739) will zur Herstellung von Leuchtgas Wasserstoff mit Kohlenwasserstoffen sättigen. Zu diesem Zwecke verwendet er drei Retorten, deren Feuerungen mit einander verbunden werden können und welche je drei Horden enthalten. Der in die erste Retorte tretende Dampf streicht über die mit Kalk bedeckten Horden, entweicht in die zweite, mit Eisen beschickte Retorte und geht zur dritten Retorte, welche Holzkohle enthält. Der so erzeugte Wasserstoff zerstäubt den zufließenden Kohlenwasserstoff, mischt sich damit in der Retorte und entweicht durch die beiden Heizschlangen zu einem mit Kalkmilch o. dgl. beschickten Reinigungsapparate ¹⁾.

P. v. Richter in Berlin (*D. R. P. Nr. 28 784) hält es bei einem Carburator für wünschenswerth, dass dem Gase oder der Luft stets ein bestimmter Gehalt an Kohlenwasserstoffen ertheilt wird. Zu diesem

Fig. 390.

Fig. 391.

Fig. 392.



Zwecke lässt er die Luft seinen Apparat A (Fig. 391 u. 392) in der Pfeilrichtung durchziehen und führt jeder Abtheilung eine bestimmte Menge von Kohlenwasserstoffen zu. Die Scheibe C im Gasolinbehälter B ruht

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 256 S. *174.

auf der Welle *e*, welche ausserhalb durch die Schnurscheibe *i* mit einem Luftgebläse in Verbindung steht und von diesem in Bewegung gesetzt wird. Mit jeder Umdrehung befördert die Scheibe *C* mittels ihrer Näpfe *d* ohne weiteres eine bestimmte Menge Gasolin in die Rinne *f*, von welcher die Röhren *g* in den Carburator führen und zwar jede in eine Abtheilung. Die so beförderte Menge steht in einem geregelten Verhältnisse zu der Luft, welches das Gebläse in den Carburator drückt. Demnach wird selbstthätig um so mehr Gasolin dem letzteren zugeführt, je mehr Luft in denselben gelangt. Damit die Flüssigkeit gleichmässig vertheilt wird, haben die Näpfe die Form runder flacher Schachteln, welche an der flachen Seite zu $\frac{1}{8}$ geöffnet sind. Sobald die Näpfe aus der Flüssigkeit hervortauschen, sind sie halb gefüllt und die Entleerung beginnt erst auf der Höhe von 6 und oberhalb der Rinne *f* und endet auf der Höhe von 8 am anderen Ende der Rinne *f*. Da letztere nun in vier gleiche Theile abgetheilt ist, so kommt in jeden gleichviel Flüssigkeit, welche sodann, durch die Röhre ablaufend, den Boden jeder der betreffenden Kammern überfließt.

H. Pollack in Hamburg (*D. R. P. Nr. 30 124) will seinen Luft-carburirapparat dadurch für den Betrieb von Gaskraftmaschinen vortheilhaft gestalten, dass er in dem mit entfetteter Wolle gefüllten

Fig. 393.

Carburator *B* (Fig. 393) Rohrstücke *f* anbringt, welche in das Gasolin der Vertiefungen *g* im Boden des Gefässes eintauchen. Diese Rohrstücke sind von Dochten durchzogen, welche das Gasolin aufsaugen und unter Vermittelung von Löchern, mit denen die Röhrenwandungen etwa zur Hälfte ihrer Höhe versehen sind, an die umschliessende Wollfüllung abgeben (vgl. J. 1884. 1295). Um die möglichst gleichmässige Vertheilung des Gasolins zu erleichtern, endigt das aus dem Behälter *A* das Gasolin dem Carburator zuführende Rohr *c* innerhalb desselben in kreuz- oder sternförmig angeordnete Mündungszweige *v*, welche das Gasolin in Strahlen

von entsprechender Anzahl in den Carburator treten lassen. Zwischen dem Carburator und dem Rohre *G*, welches die carburirte Luft dem Reiniger *C* zuführt, ist eine Kammer *M* angeordnet, in welche über einander Bleche *o* gehängt sind, die als Anprallfläche für aufspritzende Gasolintheilchen dienen. Um zugleich zu verhindern, dass Wollfasern in die Kammer *M* eindringen, ist dieselbe nach unten durch ein Sieb *s* abgeschlossen. In die das Gas seiner Verwendungsstelle zuführende Leitung *V* ist eine Kammer *D* eingeschaltet, welche die Aufgabe hat, einen Gasvorrath anzusammeln, der beim Beginne des Betriebes des Motors in Wirksamkeit treten soll. Ein an der Einmündung des Rohres *V* in die Kammer *D* angebrachtes Rückschlagventil *h* verhindert ein Rücktreten von

Gas aus der Maschine in die Kammer. — In die Leitung *L*, welche dem Apparate die gepresste Luft zuführt, ist ein Zweiwegehahn *r* eingeschaltet, der je nach seiner Stellung den Luftbehälter entweder mit dem Carburator unter Vermittelung des Rohres *L*, oder mit der äusseren Atmosphäre unter Vermittelung einer entsprechenden Bohrung im Hahngehäuse *r* in Verbindung setzt. Auf diese Weise kann man beim Anlassen der Maschine, indem man die Verbindung zwischen dem Gasometer und der Röhre *L* herstellt, die Luft zunächst aus dem Gasometer unter Druck in den Carburator eintreten lassen und dann dieselbe, nachdem der Motor im Gange ist, durch Umstellung des Hahnes *r* mittels der Maschine unmittelbar in den Carburator einsaugen lassen.

P. Th. Dubos in Paris (*D. R. P. Nr. 29 632) legt bei seinem Apparate zum Carburiren von Luft das Hauptgewicht auf die Verwendung zweimal im rechten Winkel umgebogener Rohre *a b c* (vgl. Fig. 394 u. 395). Das Gasolin bedeckt die den Schenkel *c* umschliessende Muffe *d* an der Welle *e*, welche durch das Vorgelege *f, g* gedreht wird.

Das gekröpfte Rohr *i* ist mit Glycerin gefüllt und trägt in seinem oberen Ende einen als Kolben ausgebildeten Schwimmer, der mit seiner Stange gegen das obere Ende des Bremshebels *h* wirkt, dessen unteres Ende wieder an die Achse

Fig. 394.

Fig. 395.



des Rades *f* drückt. Der Kolbenschwimmer bewegt sich je nach dem Drucke der in der Abtheilung *p* enthaltenen carburirten Luft in dem Rohre *i* hin und her. Das Gasolin fliesst durch das Rohr *k* zu, die Luft tritt durch das Ventil *n* ein, welches sich durch die angesaugte Luft nach innen öffnet. Taucht nun der Rohrschenkel *a* in die Flüssigkeit, so wird die im Rohre *a b* befindliche Luft durch den Schenkel *c* in den durch die Scheidewand *o* abgetrennten Raum *p* gedrückt und das erzeugte Gas entweicht durch Rohr *l*. Wird im Raume *p* der Druck der carburirten Luft wegen zu geringem Abfluss zu hoch, so bewirkt die Bremsvorrichtung *i h* sofort eine Verminderung der Geschwindigkeit der Welle *e* und es wird eine geringere Menge carburirter Luft erzeugt. Es kann sogar ein vollständiger Stillstand des Apparates durch die Bremse herbeigeführt werden, wenn der Druck in *p* zu gross wird, ein Fall, der immer eintreten wird, wenn alle oder ein Theil der durch das Rohr *l* gespeisten Brenner geschlossen werden.

A. Michaux in Paris (Oesterr. P. v. 23. Mai 1885) will zur Herstellung von Leuchtgas auf kaltem Wege mit leicht flüchtigen

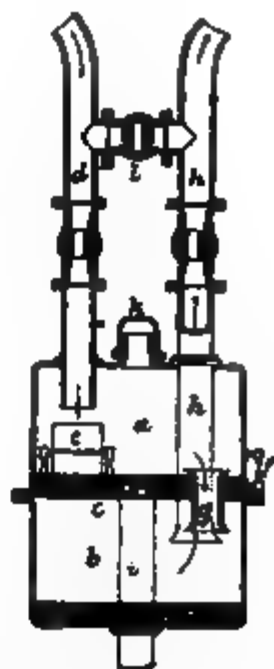
Kohlenwasserstoffen durch Rohr *J* (Fig. 396) Schwämme tränken, welche auf den Siebböden *s* liegen, während durch ein gewöhnliches Glockengasometer Luft durch das Rohr *n* zugeführt wird, welche als Leuchtgas durch den Deckel *v* in die Glocke *G* und von hier durch ein Rohr *r* zu den Flammen gelangt.

Hess, Wolff u. Comp. in Wien (*D. R. P. Nr. 30 870) pressen Gasolin unter einem Drucke von 1,4 Atm. in eine kupferne Retorte, was jedoch erst dann möglich ist, wenn beim Erwärmen in Folge der ungleichen Ausdehnung der Retorte und einer Stahlstange das Ventil geöffnet wird. Das Erhitzen der Retorte geschieht durch einen Argandbrenner, welcher durch einen Hilfsapparat mit Gas versorgt wird ¹⁾.

Nach E. Lindemann in Clichy bei Paris (*D. R. P. Nr. 32 261) tritt das Leuchtgas, welches carburirt werden soll, durch das über dem Flügelrade *e* (Fig. 397) mündende Rohr *d* in den oberen Behälter *a* mit dem Standglase *f* ein, welcher Benzol enthält. Durch die Scheide-

Fig. 396.

Fig. 397.



wand *c* geht die Röhre *g*, welche die beiden Behälter *a* und *b*, jedoch nur für das Gas, mit einander in Verbindung setzt. Die Abzugsröhre *h* in der Scheidewand dient zum Durchlassen des Gases nach dem Carburiren und zur Reinigung des letzteren in dem unteren Behälter *b*. Durch die Röhre *i*, welche in einen Schraubenpfropfen endigt, findet die Entleerung des oberen Behälters *a* statt. Das Benzol wird durch die mit einem Schraubenpfropfen verschliessbare Oeffnung *k* eingegossen. Ist der Hahn *l* geschlossen, so strömt das Gas durch die Röhre *d* auf das Flügelrad *e*, welches das Benzol in Bewegung setzt. Das so mit Benzoldampf angeereicherte Gas geht durch das Rohr *g* in den Behälter *b*, der etwas Wasser enthält, angeblich um das Gas zu reinigen, welches dann durch Rohr *h* zu

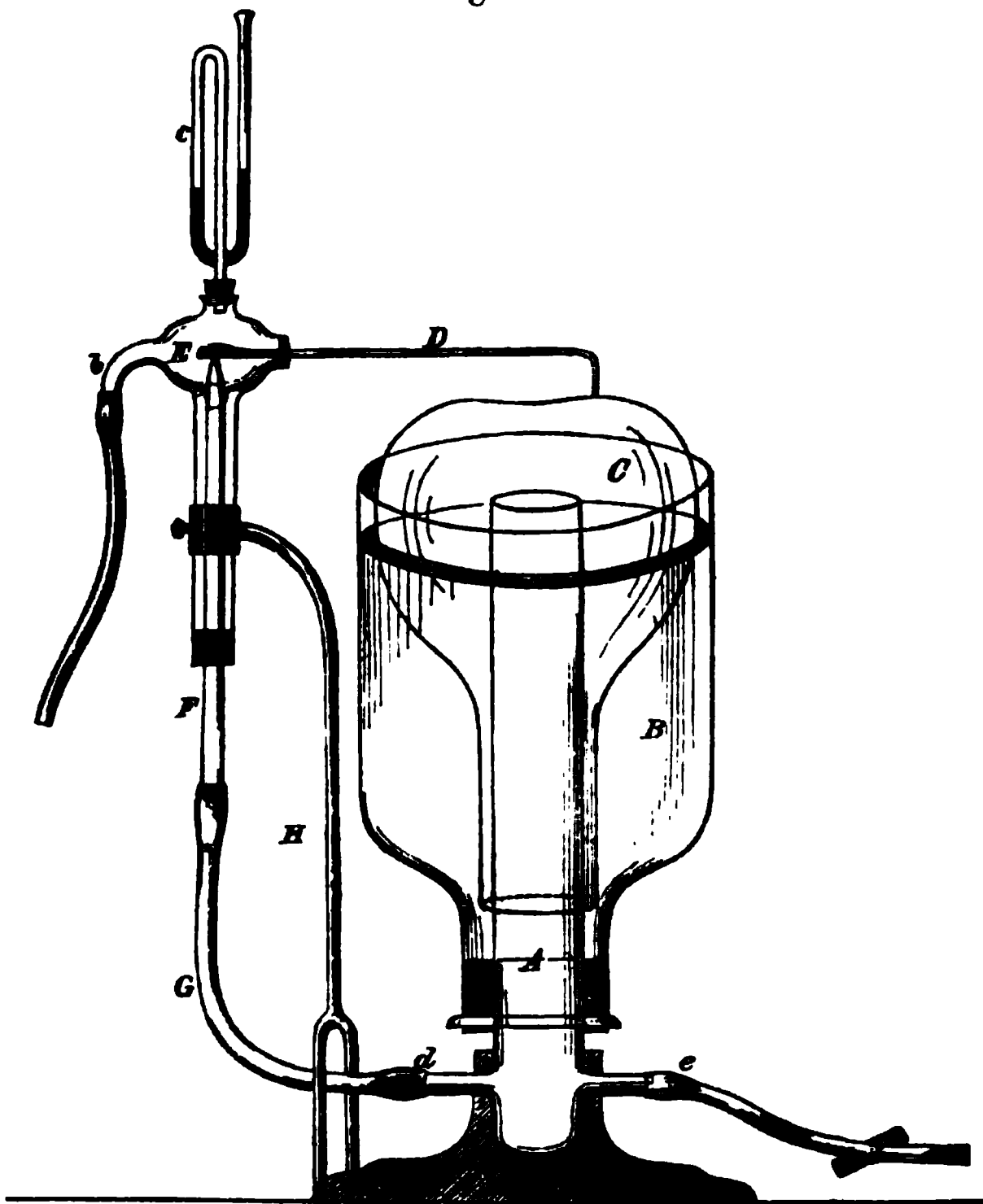
1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 257 S. *272.

den Brennern entweicht. Soll das Gas in gewöhnlichem Zustande, d. h. so wie es von der Gasanstalt kommt, verwendet und zu diesem Behufe der Apparat ausgeschaltet werden, so schliesst man die Hähne der Röhren *d* und *h* und öffnet den Hahn *l*; das Gas strömt alsdann zu den Brennern, ohne durch den Apparat zu gehen.

H. Vale in Hamburg (*D. R. P. Nr. 32 255) macht fernere Vorschläge, Leuchtgas mit Naphtalin zu carburiren.

Einen Gasdruckregulator ohne Metalltheile beschreibt H. Schiff¹⁾. Eine unten geschlossene Röhre *A* (Fig. 398), welcher nahe dem geschlossenen Ende zwei einander gegenüberstehende kurze

Fig. 398.



Seitenröhren angeschmolzen sind, ruht, nach Art der Stehbüretten, auf einem Holzfuss, so dass die unteren Seitenröhren in zwei Einschnitte einpassen. Dieser Holzfuss trägt zugleich den ganzen Apparat. Auf der aufrecht stehenden centralen Glasröhre *A* und nahe oberhalb der Seitenröhren ist mittels eines Korkringes eine Pulverflasche mit abgesprengtem

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. *2833.

Boden *B* befestigt, welche bei dem Inhalt von etwa einem Liter zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser gefüllt ist. Als Schwimmer bewegt sich im Wasser und auf der Glasröhre eine $\frac{1}{2}$ -Liter-Kochflasche *C*, deren Hals entsprechend abgeschnitten ist. Letzterer ist etwa 2 Millim. weiter als die aufrechte Röhre. Die Kochflasche hebt einen nur auf ihr ruhenden, aus einem Glasstab gefertigten Hebel *D*, welcher mittels einer etwa 3 Millim. dicken, kleinen Kork- oder Gummiplatte in dem Ende *a* der Kreuzröhre *E* beweglich befestigt ist. Das in dem kugelig erweiterten Centrum der Kreuzröhre befindliche Ende des kürzeren Hebelarms ist vor der Lampe platt gedrückt und die untere Seite des abgeplatteten Theils trägt ein kleines Gummiplättchen. Dieses Blättchen schliesst, je nach dem Stand des Schwimmers, eine etwa 2 Millim. weite obere Oeffnung einer in die Kreuzröhre eingeschobenen und luftdicht darin befestigten Röhre *F* mehr oder weniger und lässt also bei höherem Druck entsprechend weniger Gas eintreten, oder schliesst die Oeffnung wohl auch ganz ab. Das Gas gelangt von der Leitung durch *b* in die Kreuzröhre und geht durch Rohr *e* zum Brenner.

J. Hillenbrand in Mannheim (*D. R. P. Nr. 32 296) gibt einen Druckregler für Gasmotoren¹⁾.

Auf der im März in Paris abgehaltenen, von der Société des Electriciens veranstalteten elektrischen Ausstellung führte E. Arnould²⁾ zugleich mit mehreren elektrischen Zündvorrichtungen für Gasflammen auch einen auf demselben Principe beruhenden Apparat zum Aufsuchen undichter Stellen an Gasrohren vor. Mittels einer Chromsäurebatterie, deren Zink bei der Ruhestellung des Apparates ganz ausserhalb der Flüssigkeit ist, während diese bei der Arbeitstellung beide Elektroden bespült, wird eine Spirale aus Platindraht zum Glühen gebracht. Dem Apparate sind eine Reihe von Widerständen beigegeben, durch deren Ein- oder Ausschalten man ein schwächeres oder lebhafteres Glühen des Platindrahtes erzielen kann. Wenn man die dunkelroth glühende Spirale entlang einer in schlechtem Zustande befindlichen Gasleitung hinführt, so markirt sich die Anwesenheit des Gases, also die undichte Stelle der Leitung, durch eine Erhöhung des Glanzes der Spirale durch die katalytische Wirkung. Damit aber dabei das explosive Gasgemenge nicht entzündet werde, ist das die Spirale tragende Ende des Apparates in ein Metallgewebe eingeschlossen.

Zur Bestimmung des spec. Gew. von Gasen empfiehlt F. Lux in Ludwigshafen (*D. R. P. Nr. 32 091 u. 33 922) das sogenannte Baräometer. Ein cylindrisches Glasgefäss (Fig. 399) von etwa 12 Centim. Weite und 70 Centim. Höhe, oben mit einem eingeschliffenen Glasstopfen versehen, trägt in seinem oberen Theil zwei mit Hähnen versehene Ansätze, vermittelt welcher das Gas zu- und abgeleitet wird. Um ein richtiges Durchströmen des Gases nicht nur durch

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 258 S. *218.

2) Génie civ. 6 S. *384.

den oberen Theil des Cylinders, sondern durch den ganzen Apparat hindurch zu erreichen, geht von dem einen der Ansätze ein Glasrohr bis dicht auf die Oberfläche der den Apparat etwa zur Hälfte anfüllenden Flüssigkeit, welche für gewöhnlich Wasser ist, aber auch, um beispielsweise den Apparat im Winter auch im Freien benutzen zu können, aus hochsiedendem Mineralöl von bestimmtem specifischem Gewicht u. s. w. bestehen kann. In dieser Flüssigkeit befindet sich ein Schwimmer, welcher ähnlich einem Aräometer aus einer Schwimmerkugel mit darauf sitzendem dünnem Stiel besteht, von einem solchen sich aber durch die zweite auf dem Stiel befestigte Kugel wesentlich unterscheidet. Der Verbindungssteg ist 4 Millim. breit und 1 Millim. stark, hat also einen Querschnitt von 0,04 Quadratcentim.; die obere hohle Glaskugel hat einen Inhalt von etwa 300 Kubikcentim. Da nun ein Liter Luft rund 1,3 Grm. wiegt, so ist der Gewichtsunterschied dieser Kugel, wenn sich dieselbe das eine Mal innerhalb der Luft, das andere Mal im luftleeren Raum befindet, rund 0,4 Grm. = 0,4 Kubikcentim. Wasser. Es wird also, wenn der Schwimmer innerhalb der Luft bis zu einem gewissen Punkt des Stegs eintaucht, bei Herstellung eines luftleeren Raumes (spec. Gew. = 0) das hydrostatische Gleichgewicht so lange gestört sein, bis 0,4 Kubikcentim. Wasser durch das Einsinken des Stegs verdrängt sind. Da letzterer einen Querschnitt von rund 0,04 Quadratcentim. hat, so wird er etwa 10 Centim. tief einsinken müssen; es liegt also der Nullpunkt vom Punkt 1 = spec. Gew. der Luft etwa 10 Centim. weit entfernt. Theilt man diesen Abstand in 100 gleiche Theile, von denen jeder annähernd einem Millimeter entsprechen wird, so lässt sich das spec. Gew. eines Gases leicht mit einer Genauigkeit von 1 Proc. ablesen. So wird der Apparat beispielsweise in Wasserstoff, dessen spec. Gew. = 0,069 ist, bis zum 7. Theilstrich über 0, in Leuchtgas von spec. Gew. 0,45 bis zum 45. Theilstrich über 0 einsinken u. s. f. — Entzieht man einem Gasgemenge, dessen spec. Gew. man festgestellt hat, nach und nach seine einzelnen Bestandtheile, und bestimmt jedesmal nach Entfernung eines solchen anstatt des Volumens die Dichte des verbleibenden Gasrestes, so wird man hieraus annähernd die Zusammensetzung des Gasgemenges berechnen können. Das ursprüngliche Gasgemenge geht durch das erste Baräometer, dann beispielsweise durch den Kaliapparat, in welchem ihm die Kohlensäure entzogen wird, dann durch das zweite Baräometer, dann durch eine Kupferchlorürlösung, welche das Kohlenoxyd entfernt, sodann in das dritte Baräometer u. s. w.

Fig. 399.

Aus Steinkohlentheer hat K. E. Schulze¹⁾ Duroi, $C_{10}H_{14}$ abgeschieden, rein weisse Blättchen von äusserst schwacher Fluorescenz, im Vergleich mit Naphtalin wenig sublimationsfähig. Geruch mild, schwach an den des Pseudocumols erinnernd. Schmelzpunkt 80 bis 81°, Siedep 196°.

Von den Gasbrennern mit Vorwärmung der Verbrennungsluft sind folgende besonders beachtenswerth:

Die Lampe mit Wärmesammler von C. W. Siemens in London (*D. R. P. Nr. 26164) besteht, wie aus Fig. 400 und 401 zu entnehmen ist, aus dem Wärmesammler *A* und dem die aufgenommene

Fig. 400.



Fig. 401.

Wärme nach dem Regenerator *C* leitenden Stabe *B*, welcher nicht mehr, wie früher, innerhalb der Flamme, sondern zur Seite derselben angebracht ist. Das Gas wird durch das Zuleitungsrohr *D* dem aus den kreisförmig angeordneten, in dem Regenerator *C*

liegenden Röhren *d* gebildeten Brenner zugeführt und auf diesem seinem Wege in dem aus gelochten Scheiben bestehenden Regenerator vorgewärmt. Der aus Eisen, Kupfer oder Platin hergestellte Wärmesammler *A* wird von der darunter brennenden Flamme und den durchstreichenden Verbrennungsprodukten derselben erhitzt. Die gesammelte Hitze theilt *A* dem aus Kupfer oder einem anderen geeigneten guten Wärmeleiter massiv hergestellten Stiele *B* mit, welcher seinerseits dieselbe dem Regenerator *C* übermittelt. Dieser Regenerator besteht aus einem Ringe *H*, in welchem der Stiel *B* eingeschraubt ist, und einer Reihe ringförmiger Platten oder Rippen *F*; um letztere herum sind mehrere Lagen Drahtgewebe *K* gewunden. — Der Brenner ist mit einem Luftdeflector *E* und einem Glascylinder *S* versehen, welcher sich unterhalb des Wärmesammlers *A* befindet und von diesem nach

oben abgeschlossen ist. Auf letzterem sitzt, von drei Drähten oder Federn *a* gehalten, ein zweiter Glascylinder *G*. Der Wärmesammler *A* wird durch eine mit nichtleitendem Material bekleidete Hülse oder Kappe *A*₁ von dem Cylinder *G* geschieden. An dieser Kappe sind auch die Federn *a*, welche den Cylinder *G* tragen, befestigt. Dieselbe verschliesst gleichzeitig die Oeffnung zwischen dem Cylinder *S* und dem Wärmesammler *A*. An Stelle des Cylinders *S* kann man auch eine Glasglocke wählen. Diese Glocke umschliesst alsdann sowohl den Wärmesammler *A*, als auch den Stiel *B*. Der Regenerator besteht aus einer Reihe paralleler, senkrechter Platten mit Vorsprüngen auf

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 3032.

beiden Seiten. — Wie die früher beschriebene Vorrichtung kann auch die vorliegende sowohl bei Gas-, als auch bei Oellampen o. dgl. Verwendung finden (J. 1882. 1129).

Bei dem von Friedr. Siemens in Dresden (*D. R. P. Nr. 31 122) angegebenen neuen Gasfreibrenner soll die Ersparniss an Gas und die erlangte Lichtwirkung mindestens ebenso gross wie bei den Regeneratorbrennern (J. 1883. 1274) sein. Der neue Brenner soll überall da angewendet werden, wo das

Licht unmittelbar nach unten zu werfen ist. Derselbe besteht, wie aus Fig. 402 und 403 zu entnehmen ist, der Hauptsache nach aus vier über einander gesetzten Hauben *a*, *b*, *c* und *d*, welche, durch die Rippen *p* und *r* getrennt, so über einander gestellt sind, dass sich freie Räume zwischen denselben bilden, durch welche die Brennluft bezieh. Verbrennungsprodukte sich in den Pfeilrichtungen frei dazwischen bewegen können. Die Brennluft tritt unten rund herum über den unteren äusseren Rand der als Reflector dienenden unteren Haube *a* ein, durchstreicht den zwischen Hauben *a* und *b* frei gelassenen Raum bis zur Spitze der Hauben, von wo die so vorgewärmte Luft durch die in der Spitze der Haube *a* vorgesehenen Oeffnungen *e* in den oberen freien Raum innerhalb des Reflectors eintritt, in dessen Brennpunkt oder nahe demselben ein oder mehrere ge-

wöhnliche Schnittbrenner angebracht sind. Durch das trichterförmige, im Durchschnitte schlitzförmige Röhrchen *r* entweichen die Verbrennungsprodukte der Flammen, um den zwischen den Hauben *b* und *c* frei gelassenen Zwischenraum von oben bis unten zu durchstreichen. Am unteren Ende ist die Haube *c* etwas abgekürzt, so dass sich eine kreisförmige Verbindung nach dem Raume zwischen den Hauben *c* und *d*

Fig. 402.

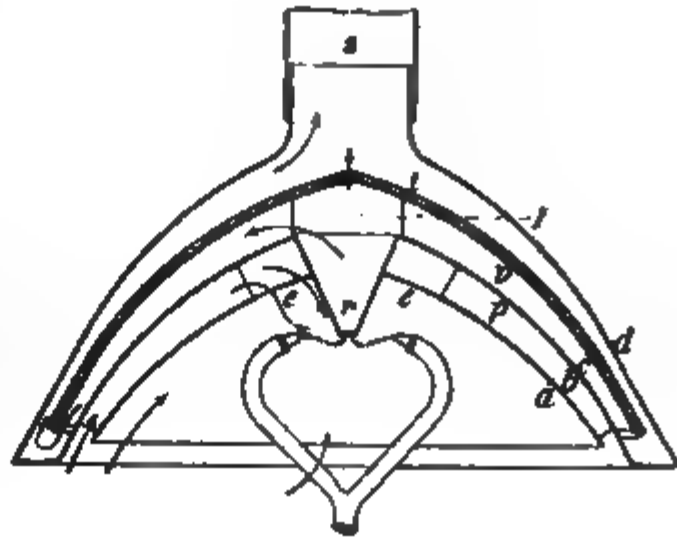
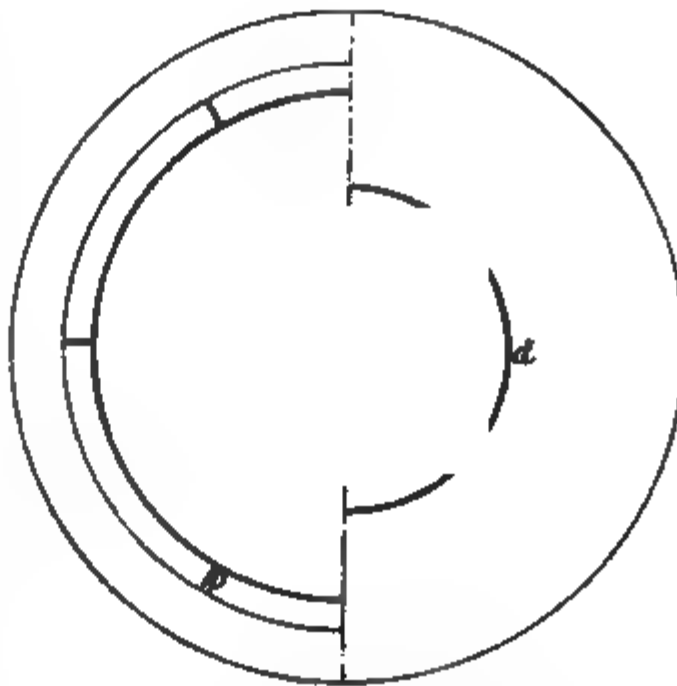


Fig. 403.



bildet, durch welche die Verbrennungsprodukte, wie die Pfeile zeigen, in diesem äussersten Zwischenraume wieder nach oben dem Schornsteine *s* zugeführt werden. Die erwärmte Luft hat somit einen von der Esse *s* ganz unabhängigen Auftrieb, so dass sie den von der Haube *a* umschlossenen oberen Raum füllt, in welchem die Flammen brennen. Damit beim Anstecken der Flamme die Esse *s* sofort Wärme empfängt, ist die Spitze der Haube *c* mit einem Loche versehen, welches aber nur einen geringen Querschnitt haben darf, damit die Verbrennungsprodukte der grossen Masse nach gezwungen bleiben, den Umweg zur Esse um den unteren Rand der mit Asbestpappe *t* bedeckten Haube *c* zu machen.

Die neue Zündvorrichtung für Regenerativgasbrenner von Friedr. Siemens in Dresden (*D. R. P. Nr. 33 178) hat den Zweck, mit möglichst wenig Gasverbrauch eine sichere, dauerhafte und einfache, der unmittelbaren Einwirkung der Leuchtflammenhitze sich entziehende Anzündvorrichtung zu schaffen, welche mit dem Brennabsperrhahne derart verbunden ist, dass sie bei dem Oeffnen des Absperrhahnes den Brenner ansteckt, danach durch Umlegen sich der Einwirkung der Brennerhitze entzieht bezieh. verlöscht und bei dem Schliessen des

Hahnes in die geeignete Anzündstellung zurückkehrt bezieh. die eigene Zündflamme ansteckt. Bei der in Fig. 404 und 405 gezeichneten Einrichtung liegt der Absperrhahn

Fig. 404.

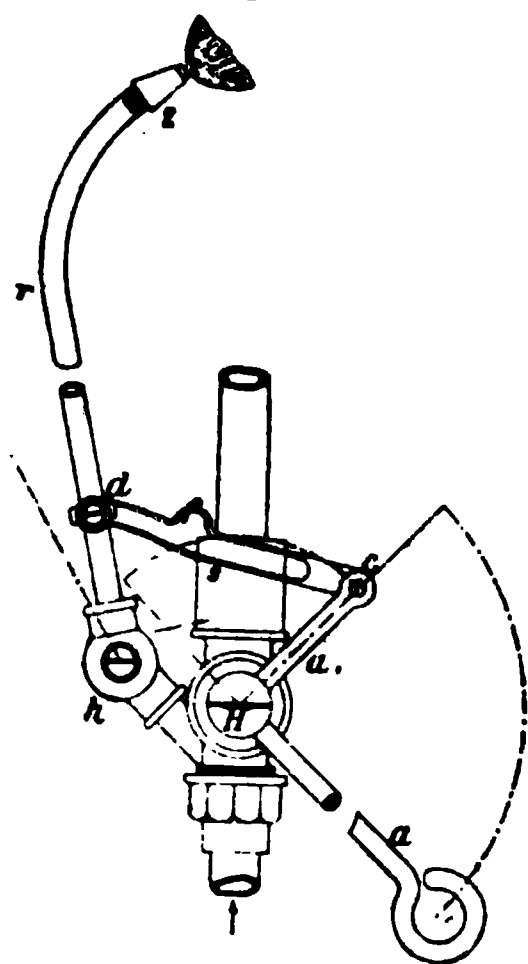
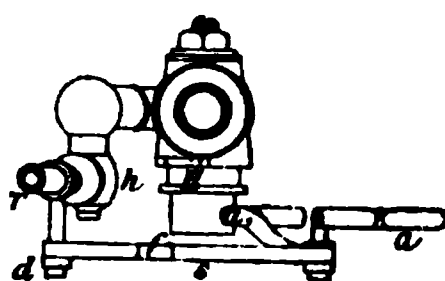


Fig. 405.



h für die Zündvorrichtung neben dem Brennabsperrhahn *H*; die Gaszuführung zu ersterer zweigt vor *H* ab. An dem Kegel von *H* befindet sich dessen Stellhebel *a* und ein zweiter Arm *a*₁, welcher, am Ende in einem Gelenke *c* beweglich, die Schleife *s* trägt, die einen auf dem umlegbaren Gaszuführungsrohre *r* der Zündvorrichtung befindlichen Zapfen *d* umschliesst. Bei gelöschtem Brenner und brennender Zündflamme, also geschlossenem Absperrhahne *H*, eine Stellung, welche in Fig. 404 und 405 dargestellt ist.

liegt der Zapfen *d* am Ende des Schlitzes *s*. — Wird der Haupthahn *H* geöffnet, so gleitet *s* auf *d* bis zur Falle *f*; während dieser Zeit hat sich der Brenner angezündet. Bei Oeffnung von *H* durch Drehung von *a* legt sich das Zuführungsrohr *r*, von *f* mitgenommen, um, bezieh. es verlöscht *Z*. Bei noch grösserer Oeffnung von *H* bezieh. Drehung von *a* löst sich *d* aus *f* wieder aus und gleitet *s* bis zu voller Oeffnung von *H* weiter, ohne an der umgelegten Stellung der Zündvorrichtung etwas zu ändern. Die punktirten Linien deuten die Stellung der ganzen Vorrichtung bei voll geöffnetem

Haupthahne *H* an. Bei dem Schliessen von *H* vollzieht sich der umgekehrte Vorgang; *f* fasst *d* und bringt *r* in die Zündstellung zurück, ehe der Regenerativbrenner ganz verlöscht, um die Zündflamme *Z* anzustecken, im Falle deren Hahnkegel so eingerichtet ist, dass in umgelegter Stellung der Gaszufluss abgesperrt und bei Rückkehr in die Zündstellung wieder geöffnet wird; dann löst sich *d* aus und kommt bei vollständigem Schlusse von *H* wieder an das Ende des Schlitzes von *s* zu stehen.

Der Regenerativgasbrenner von W. Göbel in Vlissingen (*D. R. P. Nr. 30 033) ist wesentlich ein nach unten gerichteter Siemensbrenner ¹⁾.

Bei den Doppelcylinderlampen von H. Studer in Paris (*D. R. P. Nr. 26 284) ist der Raum zwischen den beiden Glocken für die Zuführung der Verbrennungsluft zum Brenner bestimmt. — Eine entsprechende Vorrichtung hat A. Gruis in Heilbronn (*D. R. P. Nr. 27 493) angegeben ²⁾.

R. Flosky in Sagan (*D. R. P. Nr. 29 113) wärmt das Gas durch eine Hilfsflamme vor. Die für diese kleine Heizflamme erforderliche Luft tritt durch seitliche Kanäle ein und oben wieder aus; die Hauptmenge des Gases erwärmt sich, bevor sie zum Brenner gelangt.

H. Delmas-Azéma in Paris (*D. R. P. Nr. 32 681) legt dagegen das Hauptgewicht auf die Vorwärmung der Verbrennungsluft. Der Luftvorwärmer ist auf eine Glaskugel *B* (Fig. 406 und 407), welche der flachen Flamme entsprechend abgeplattet ist, mit Zwischenschaltung einer dünnen Asbestscheibe aufgesetzt. Diese Glaskugel ist in eine Hülse *e* eingekittet und letztere mit einer der Form des Brenners entsprechenden inneren Hülswandung versehen, um die ganze Anordnung bequem auf den Schnittbrenner aufsetzen zu können. Um diese Hülse *e* stets der Flammenform entsprechend richtig auf den Brenner aufzusetzen, ist an letzterem eine federnde Sperrvorrichtung *j* angebracht, welche die Längsachse der Glocke und der Flamme in paralleler Richtung zu einander erhält und demnach eine leichte Trennung zwischen Glocke und Hülse ermöglicht. Das Anzünden der Flamme erfolgt von oben her. An dem Luftvorwärmer kann ein beweglicher Schirm *U* von weiss emaillirtem Metall angebracht werden, durch welchen sämtliche Lichtstrahlen nach unten geworfen werden. Die atmosphärische Luft steigt durch die Abtheilungen *a* des Mantels *K* in der Pfeilrichtung nach oben in den Raum *b* und fällt alsdann durch die Abtheilungen 1, 3, 5 . . des

Fig. 406.

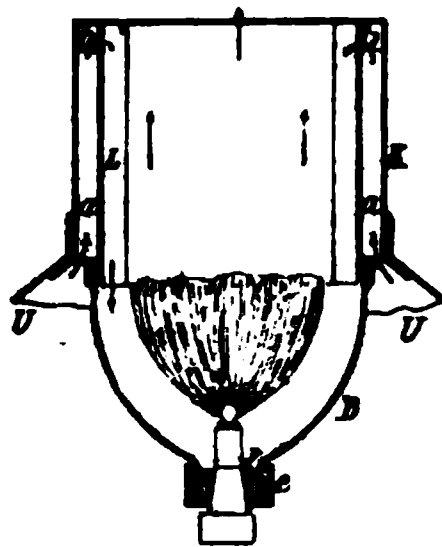
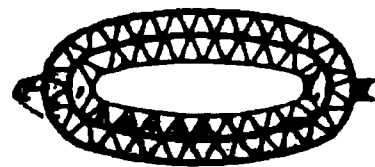


Fig. 407.



1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 259 S. *415.

2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 256 S. *405 u. *449.

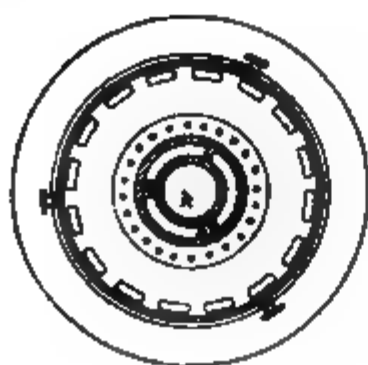
Mantels *L* zur Flamme nieder. Die Abtheilungen 2, 4, 6 . . dienen für die aufsteigenden heissen Verbrennungsgase.

Nach J. A. Essberger in München (*D. R. P. Nr. 28 697) ist der Brenner mit einer Glasglocke umgeben, um die Luft zu zwingen, durch die Generatorkammern zu gehen. Fig. 408 und 409 zeigt eine Regenerativgaslampe, welche das Licht hauptsächlich seitlich wirft. Das

Fig. 409.

Gas geht durch die Kammer *m* in den Verbrennungsraum *i*. Die Verbrennungsluft tritt bei *p* in die Vorkammer *g*, durch die Oeffnungen *q* in die eigentliche Regeneratorkammer *h* und vermischt sich bei den Ausströmungsöffnungen *r* mit dem Gase, um im Flammenraume *i* zu verbrennen. Ausserdem ist aber die Einrichtung getroffen, der Flamme nach und nach einen inneren hochgradig erhitzten Luftstrom zuzuführen.

Fig. 408.



um so die Lichtwirkung zu verstärken. In Fig. 409 wird dieser zweite Luftstrom zwischen der Gaskammer *m* und der Esse *k* durch *r* hinuntergesaugt und streicht dann durch den siebartig durchbrochenen Brennerkopf *s* allmählich in die Flamme.

A. S. Bower in St. Neots und Th. Thorp in Whitefield (*D. R. P. Nr. 29 326) wenden das Regenerativsystem auf Hängelampen in der durch Fig. 410 und 411 veranschaulichten Weise an. An das untere Ende des Gaszuführungsrohres *G* ist eine weitere Röhre *a* angeschlossen, welche mit dem ringförmigen Brenner *b* verbunden ist; dieser ist an seinem Umfange mit Löchern für den Austritt des Gases versehen. Die Röhren *d* des Regenerators werden durch Metallplatten *w* gehalten und von den Verbrennungsprodukten auf ihrem Wege nach dem Abzugscylinder *Z* durchzogen. Die Röhre *c* trägt eine Siebplatte *e*, welche als Führung für die Röhre *a* dient und durch eine mit feuerfesten Stoffen bekleidete Flansche *f* gehalten wird. Die gelochte Platte *g* und die untere Platte *w* tragen Rippen *o*, welche in die Kammer *i* ragen; letztere steht mit dem oberen Theile von *c* in Verbindung, sowie bei *h* mit der äusseren Atmosphäre. Die unten durchlochte innere Röhre *k* führt die Luft aus dem Regenerator *d* nach der unteren Seite des Brenners *b*, wo ein Deflector *l* die Luft veranlasst, sich mit dem ausströmenden Gase zur Erzeugung einer hell leuchtenden Flamme zu vereinigen. Die Glas-

glocke *A* drückt gegen einen Ring *n* aus Asbest oder anderem feuerbeständigem Dichtungsmateriale und wird von dem diesen Ring tragenden Halter *x* gehalten, welcher seinerseits gegen den Deflector *g* drückt.

Auf der Erfindungsausstellung in London 1885 zeigte G. Bower in St. Neots verschiedene Ausführungen dieser sogen. Duplex-Regenerativlampe, die sich durch auffallende Lichtwirkung auszeichneten. Kirkham, Hersey und Clark in London stellten die

Fig. 410.



Fig. 411.

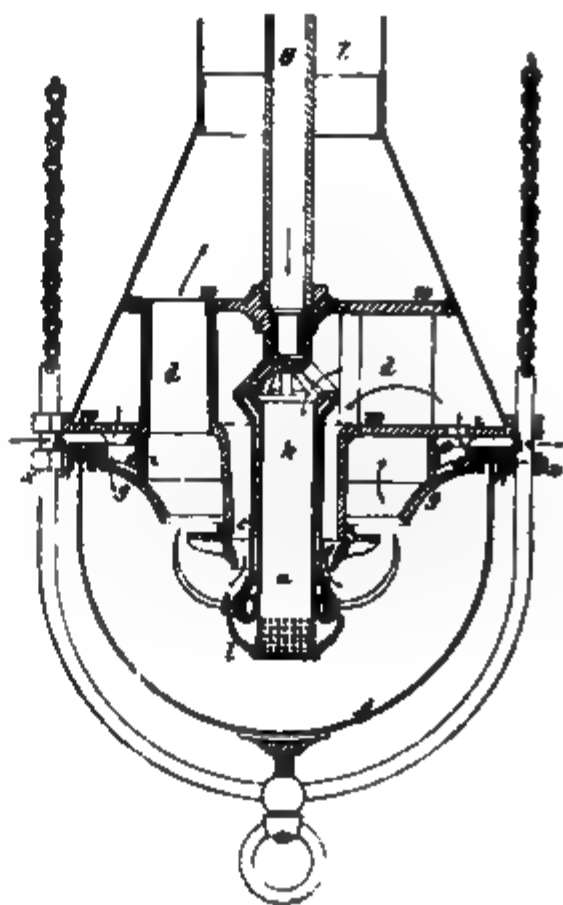
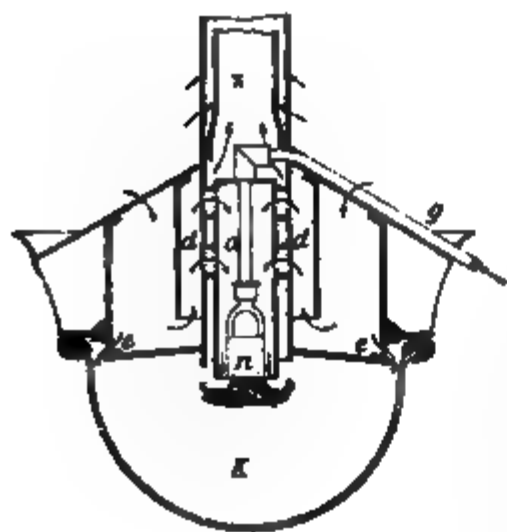


Fig. 412.



von F. W. Clark in England patentirte sogen. Recuperativlampe aus. Bei derselben wird das Gas durch Rohr *g* (Fig. 412) zum Brenner *n* geführt. Die Verbrennungsluft geht theils bei *e* nach unten in die Glocke *k*, theils von *d* in das Rohr *a* zum Brenner *n*, während die

Verbrennungsgase in dem Zwischenraume zwischen *a* und *d* aufsteigen. Der Schornstein *z* wird von einem Rohre umgeben, so dass in dem Raume zwischen diesen beiden Luft abgeführt, die Lampe also mit zur Lüftung benutzt wird. Wenn die Lampe unmittelbar im Dache befestigt wird, so dass der Rand der Glocke *K* sich mit der inneren Dachfläche vergleicht, so wird auf dem Dache um den Schornstein *z* ein grösserer Cylinder angeordnet, aus welchem die Verbrennungsluft entnommen wird; dieselbe erfährt dann schon vor Eintritt in die Lampe eine Vor-

wärmung. Die Gasersparniss gegenüber gewöhnlichen Brennern wird bei der Clark'schen Lampe zu 75 Proc. angegeben.

Bei der von der Wenham Patent Gaslamp Company in London ausgestellten Regenerativgaslampe von F. H. Wenham geht das Leuchtgas durch das unten verzweigte Rohr *g* (Fig. 413) zum Brenner *e*. Die Luft strömt von *a* durch Rohre *n* und Raum *C* zum Brenner, während die Verbrennungsgase im Zwischenraume *z* aufsteigen

Fig. 413.

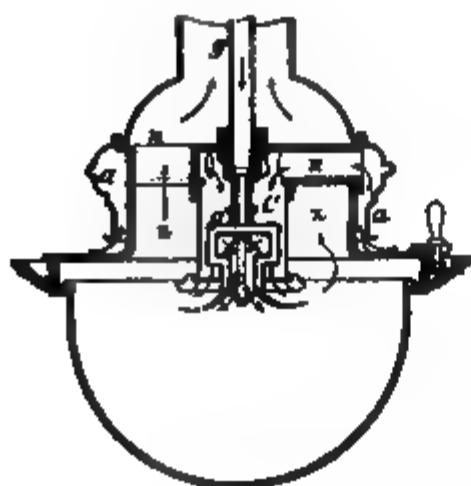
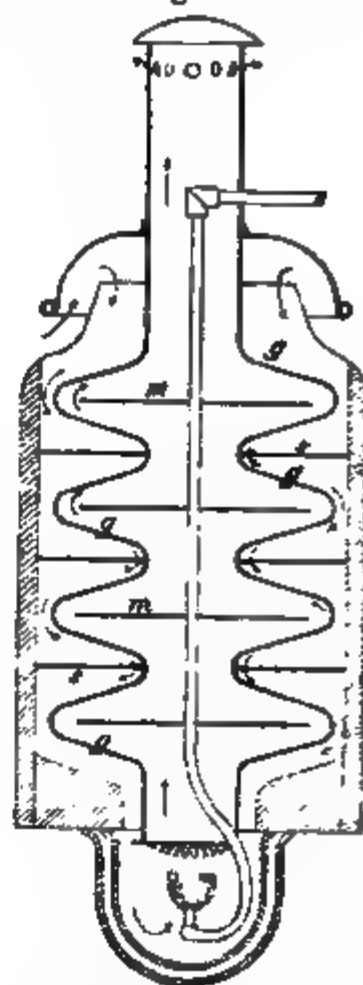


Fig. 414.

Fig. 416.



und dabei Gas und Luft vorwärmen. — Nach Mittheilung von J. Hopkinson¹⁾ liefert diese Lampe Nr. 1 54, Nr. 2 122 und Nr. 3 174 Kerzen. Für 1 Kubikm. Leuchtgas ergeben sich 300, 330 und 400 Stundenkerzen (vgl. J. 1883. 1229).

J. Schülke in Berlin (*D. R. P. Nr. 25 938, 28 218 u. 29 638) will durch Anwen-

Fig. 415.

dung grosser Flächen als Wärme leitende Scheidewände einen möglichst grossen Temperatúraustausch zwischen Luft und Verbrennungsgasen herbeiführen. Zu diesem Zwecke steckt das Sternrohr *a* (Fig. 414 und 415) in einem aus schlechten Wärmeleitern bestehenden Rohre *b*. Die Flamme ist in der kleinen Glasglocke *d* eingeschlossen, so dass die Luft nur durch die Zwischenräume zwischen *a* und *b* und dann durch die kleine Glocke zur Flamme gelangen kann, indem sie die äusseren Flächen des Sternrohres *a* bestreicht, während die Verbrennungsgase von der Flamme aus durch das Innere des Rohres *a* entweichen. Das Gas gelangt durch das Gasrohr *c* zum Brenner. — Bei dem Brenner Fig. 416 befinden sich die Scheiben *m* in einem Hohlkörper *g* aus Eisenblech, dessen Theile so mit einander verbunden sind, dass sie im Querschnitte

1) Engineer 59 S. 363.

ein wellenförmiges Rohr bilden, welches oben den Schornstein trägt. Ringe *s* und Scheiben *m* sollen die absteigende Luft und absteigenden Verbrennungsgase möglichst gegen die heissen Wandungen *g* führen.

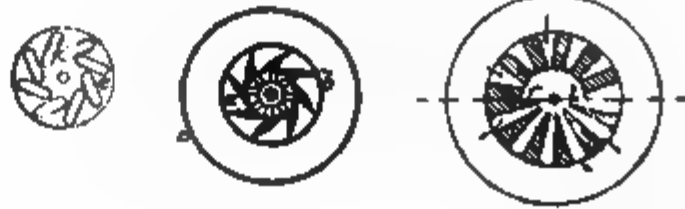
Bei Laternen ist der Brennkörper *a* (Fig. 417 bis 420) mit einer beliebigen Anzahl Schnittbrenner versehen, durch deren schräge Flammflächen (vgl. Fig. 419) und den entsprechenden Oeffnungen im Reflector *c* (Fig. 417) ein ruhiges Brennen der Flammen erzielt werden soll. Der Glaszylinder *b* schliesst sich an einen trichterförmigen Reflector *d* an,

Fig. 417.

Fig. 418.

Fig. 419.

Fig. 420.



welcher mit *b* zusammen die Scheidewand zwischen Luft und Verbrennungsgasen unterhalb des Vorwärmers bildet. Die inneren Falten des Vorwärmers sind unten, ausserhalb des Raumes *f*, die äusseren sind oben beim Trichter *h* gedichtet, um Luft und Verbrennungsgase getrennt zu halten. Der den Schornstein *k* umhüllende Cylinder *r* ist oben geschlossen und trägt Ringe *z*, unter denen sich in *r* Lochreihen befinden, durch welche die Verbrennungsgase entweichen bezieh. die Luft eintritt. Die Glasglocke *e* wird durch den Federling *r* gegen die untere Fläche des Vorwärmers gedrückt. Das Gas gelangt durch das Rohr *o* zum Brenner und es wird

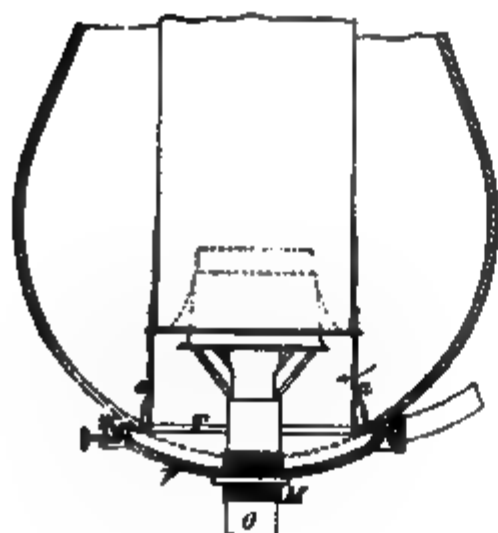
entweder durch die Mitte des Vorwärmers zum Brenner geführt, oder (wie punktirt angedeutet) seitlich zwischen *c* und *b* hindurch. Vermöge des Schornsteines *k* entsteht bei angezündeter Flamme der erforderliche Zug. Die Verbrennungsgase steigen von der brennenden Flamme aus in den Vertheilungsraum *f*, von hier theils durch den Mittelraum des Vorwärmers *l*, theils durch die inneren Falten in den Schornstein und durch denselben, wie Pfeile angeben, unterhalb der Ringe *i* ins Freie; inzwischen tritt die Luft unter *i* in die Löcher *v*, geht in der Pfeilrichtung in den äusseren Falten des Vorwärmers hinunter in die Glocke *e* zu den Flammen, auf welchem Wege sie sich erhitzt. Selbst bei Sturm soll die Flamme ruhig brennen, weil Eintritts- wie Austrittsöffnungen nahe an einander liegen und die Windstösse, in gleicher Weise auf Eintritt wie Austritt wirkend, im Gleichgewichte gehalten werden, während der Zug in der Laterne ganz gleichmässig ohne Schwankungen bleibt.

Ausserdem schützen noch die Ringe i , auch in gleicher Weise zu einander angeordnet.

Bei dem Regenerativrundbrenner von Muchall (*D. R. P. Nr. 28 132 u. 29 101), in welchem Luft und Gas selbstthätig angewärmt werden, besteht, wie Fig. 421 zeigt, der Verschlussboden aus einem tragenden und einem Luft abschliessenden Theile; ersterer ist durchbrochen oder aus einem durch Arm oder Haken a befestigten Tragringe T gebildet, während der eigentliche Verschlussboden V mittels der Mutter M o. dgl. auf dem Gewindekörper O festgehalten wird. Der obere Rand von V legt sich unter den Tragboden T und bildet so den Abschluss für die Luft. Selbstredend kann V auch aus mehreren Theilen bestehen und auch oberhalb von T angeordnet, also hineingelegt werden. Gleichzeitig bietet diese Anordnung die Möglichkeit, den Grad der Erhitzung der Luft in der Lampe beliebig ermässigen zu können. Ist dies aus irgend einem Grunde

Fig. 422.

Fig. 421.



erwünscht, so ist nur nöthig, die Mutter M etwas zurückzudrehen. Damit sinkt der Verschlussboden V und es kann nun kalte Luft zwischen dem Rande von V und dem Tragboden T in die Lampe eintreten. Auf diese Weise kann man die Erwärmung nach Belieben regeln, mithin auch nach Bedarf die Lampe ganz mit warmer oder ganz mit kalter Luft speisen.

Die neuen Gasbrenner von Ch. Westphal in Frankfurt a. M. (*D. R. P. Nr. 27 480) sind, wie Fig. 422 zeigt, weniger einfach wie die vorhergehenden. Das Gas tritt durch das in der Kaminachse liegende Rohr A und die Zweigröhren a in die Gasheizkammer B , steigt hier um die eingesetzten Scheiben b abwärts, durch die Röhren c in den Sammelraum e und von hier durch die Vertheilungsröhren d nach dem Leucht-brenner E . Ein Theil des Gases ist durch das dünne Rohr k nach dem Zündbrenner S geleitet. Derselbe bewirkt das Warmbleiben der Glasglocke C und verhindert so ein Zerspringen derselben beim Zünden des

Leuchtbrenners; dann aber erhält derselbe den ganzen Regenerator warm und erzeugt einen lebhaften Zug im Abzugsrohre *I*, durch dieses im Kamine und so in den Abzugskammern *F*, durch welche die Verbrennungsprodukte der Leuchtflamme abziehen sollen. Hierdurch wird die in den Luftheizkammern *H* befindliche Luft nachgezogen und schon vor dem Zünden des Leuchtbrenners zu der Abwärtsbewegung nach dem Kaminhalse *D* veranlasst. Oeffnet man den Gashahn, so muss das dem Leuchtbrenner entströmende Gas der erregten Zugrichtung folgen, entzündet sich an der Zündflamme *i* und tritt durch den Kaminhals *D* in die Abzugskammern *F* in den Kamin *K* und von hier ins Freie. Auf ihrem Wege durch die Kammern *F* geben die Verbrennungsprodukte den grössten Theil ihrer Wärme an die in entgegengesetzter Richtung strömende Luft und das nachströmende Gas ab. Bei zunehmendem Zuge tritt die zwischen dem Reflector *T* und der untersten Luftheizkammer befindliche Luft durch Löcher *v* in die Glocke *C*, um ein Ueberhitzen derselben zu verhüten. Eine Ergänzung der hier abgesaugten Luft findet durch die Röhren *m* statt und durch den ringförmigen Schieber *W* kann diese Luftzuführung geregelt werden.

J. Lewis in London (*D. R. P. Nr. 30 174) verbrennt ein Gemisch von Leuchtgas und Luft in einer Lampe, deren aus Platindrahtgewebe bestehender Brennerkopf *a* (Fig. 423) dadurch weissglühend wird. Das Leuchtgas tritt durch das Rohr *b* in den Mischkegel *k*, die atmosphärische Luft seitlich durch den aus Drahtgewebe bestehenden Ring *d* und die durch Verdrehen einer Platte stellbaren Oeffnungen der Bodenplatte *e* ein. Ein auf den Cylinder *c* gesetztes Rohr soll den Zug verstärken.

L. Somzée in Brüssel (*D. R. P. Nr. 26 988 u. 27 484) lässt bei seinem Leuchtbrenner für Gas- und Luftgemisch das durch Rohr *T* (Fig. 424) zugeführte Gas theils zum Brenner *b*, theils durch die ringförmige Kammer *B* und Oeffnung *o* in die Birne *A* treten. Die durch Flamme *b* angesaugte Luft soll beim Austritte aus der Düse *c* durch die beiden seitlichen Rohre *l* und die stellbaren Oeffnungen *E* Luft ansaugen. Das Gasgemisch tritt in den vom Röhrenbündel *x* gebildeten Brenner, um die darüber angebrachten Stäbe von Kalk, Magnesia oder Zirkonerde zum Glühen zu bringen.

Fig. 423.

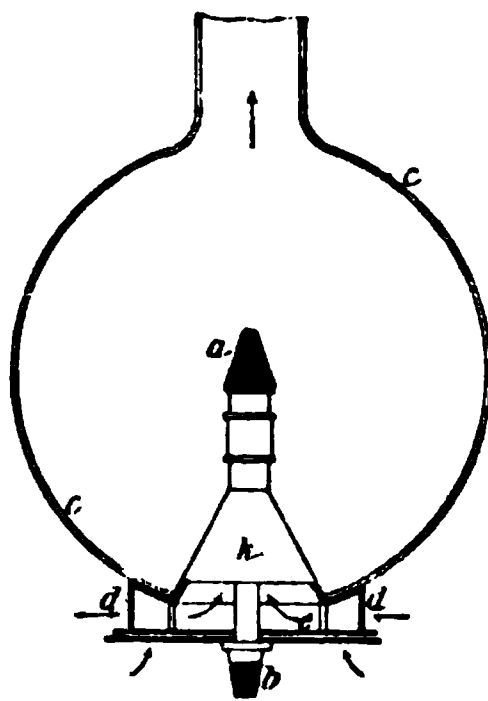
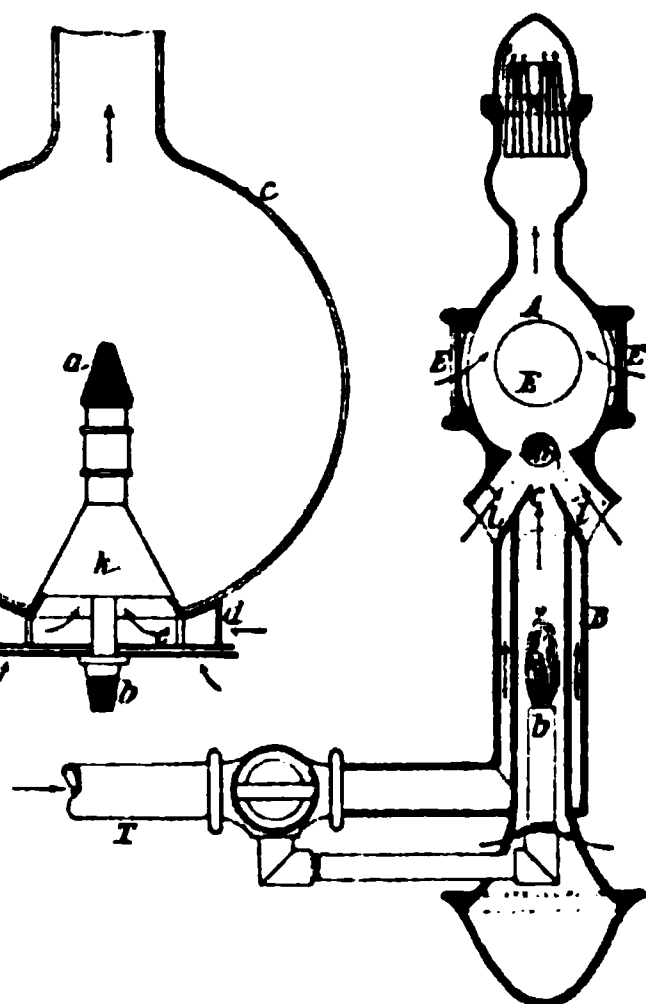
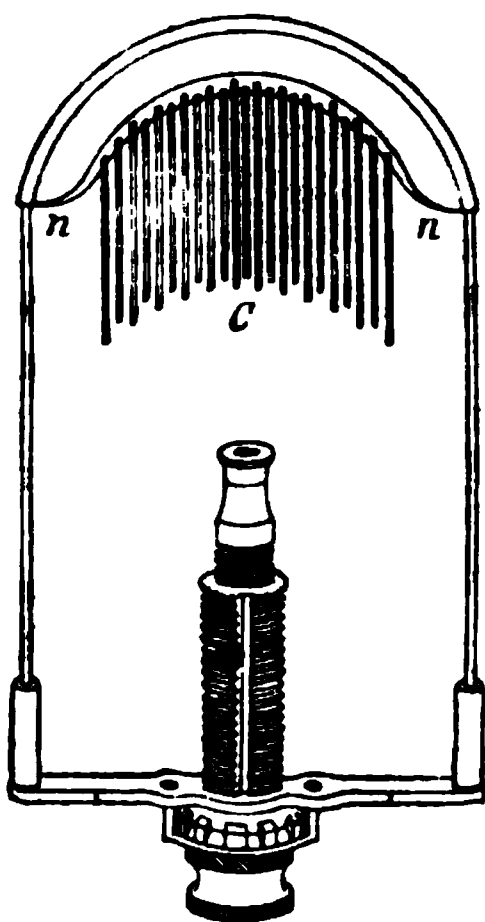


Fig. 424.



: Grössere Beachtung verdient das von O. Fahnehjelm in Stockholm (*D. R. P. P. Nr. 29 498) angegebene Glühlicht. Ein Fischschwanzbrenner wird mit Wassergas gespeist und durch die Flamme Stäbchen *C* (Fig. 425) aus Magnesia, Kalk, Zirkonerde, Kaolin, Kieselsäure o. dgl. zum Glühen gebracht. Wird der eiserne, zwei Reihen

Fig. 425.

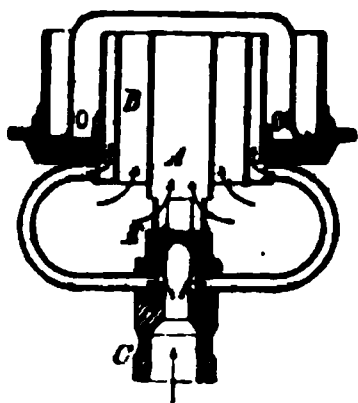


Magnesianadeln tragende Kamm *n* aufgesteckt, so schlägt die Wassergasflamme zwischen die beiden Reihen der Nadeln und erhitzt dieselben zur Weissglut; es strahlt aldann ein kräftiges, vollkommen weisses Licht von dem Brenner aus. Die Masse, aus welcher die Nadeln, also der eigentliche Glühkörper, bestehen, ist der Hauptsache nach gebrannte Magnesia, welche zur Formgebung mit Stärke oder anderen Zusätzen plastisch gemacht und dann gebrannt ist. Die Nadeln haben eine Dicke von etwa 1,5 Millim. und sind nach dem Brennen porzellanartig. Bei längerem Gebrauche tritt bei diesen Nadeln eine gewisse Abnutzung ein, indem sie sich unten zuspitzen und kürzer werden; es kommt dadurch im Laufe der Zeit ein Theil des Kammes aus der Flamme; dieselbe verliert etwas an Leuchtkraft und, um den Kamm wieder in die richtige Stellung zur Flamme bringen zu können, ist es nöthig, den Kamm tiefer zu setzen. Zu diesem Zwecke ist der Bügel, welcher den Kamm trägt, durch ein Rädchen auf der Schraubenspindel am Gasleitungsrohre verstellbar. Diese Abnutzung der Kämme geht jedoch verhältnissmässig langsam von statten; es wird mitgetheilt, dass die Kämme 60 bis 80 Brennstunden aushalten, ohne wesentlich an Leuchtkraft einzubüssen. Auf den Werken Firma Schulz, Knaut und Comp. in Essen sind seit einiger Zeit 400 solcher Brenner im Gebrauch.

Kürzlich durchlief die Tagespresse die Nachricht, Carl v. Auer in Wien habe eine Entdeckung gemacht, welche eine vollständige Umwälzung der Gasbeleuchtung bewirken werde. Thatsächlich besteht diese grosse Erfindung lediglich in der Verwendung einer entleuchteten Leuchtgasflamme zur Herstellung eines Glühlichtes, anscheinend unter

Mitverwendung von Didym statt der Magnesianadeln, oder des bereits von Caron (1868) empfohlenen Zirkon.

Fig. 426.



F. N. Küchler in Weissenfels (*D. R. P. Nr. 29 114) schlägt zur Erzielung einer gleichmässigeren Flammenform und Erhöhung der Leuchtkraft vor, einen Rundbrenner mit innerem Luftzuführungsrohr *A* (Fig. 426) derart so zu versehen, dass dessen äusserer Durchmesser

so gross ist wie der Halbmesser der zu benutzenden Brennerhülse *B*; das oben offene Luftzuführungsrohr *A* wird bei *E* durchbrochen und auf das Stöckchen *C* des Brenners aufgesetzt. Auf diese Weise wird der innere Hohlraum der Brennerhülse in zwei cylindrische Räume getheilt und die Luft in einer bestimmten Richtung an die Gasflamme geleitet und vorgewärmt.

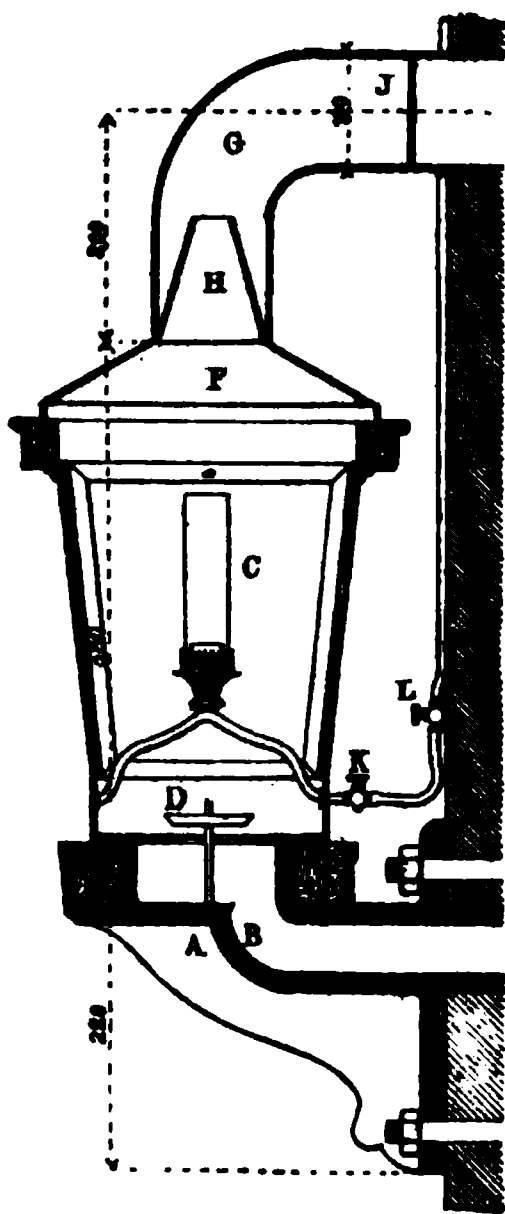
V. Popp in Paris (*D. R. P. Nr. 29 420) will ein beständiges Licht auf die Weise erhalten, dass er Gas und Luft in bestimmten, durch Druckregler bemessenen Verhältnissen gemischt verbrennt. Der damit erzielte Erfolg entspricht voraussichtlich nicht dem erforderlichen Aufwande an Apparaten.

D. Tommasi in Brüssel (*D. R. P. Nr. 27 779) macht den Vorschlag, Eisenbahnzüge während der Fahrt mit durch die Bewegung erzeugter Elektrizität, auf den Stationen aber mit Gas zu erleuchten.

Elektrische Zündapparate für Gasflammen werden von E. Witte in Wien (*D. R. P. Nr. 27 298) — und A. R. Molison in Swansea (D. R. P. Nr. 27 483) angegeben.

Die Sicherheitslaterne von C. F. Lechien¹⁾ steht auf einem Träger *A* (Fig. 427), durch dessen Bohrung *B* die frische Luft zugeführt wird. Auf diesem Träger sitzt eine Laterne *C*, welche mit Hartglas eingezogen ist. Am Boden der Laterne befindet sich eine Oeffnung, auf welcher das Ventil *D* sitzt, dessen Stiel so lang ist, dass er auf der Console aufsitzt und den Verschluss aufhebt, sobald die Laterne auf den Träger niedergesetzt ist. Der untere Rand der Laterne sitzt in einem Sandverschlusse *E*. Der Hut *F* ist unabhängig vom Laternenkörper, um die Reinigung desselben leichter vornehmen zu können; er ist gleichfalls durch einen Sandverschluss mit dem Laternenkörper verbunden. An *F* schliesst sich ein Abzugsrohr *G* für die Verbrennungsgase; im Innern dieses Rohres befindet sich ein kegelförmiger Aufsatz *H*, welcher den Durchgangsquerschnitt verengt und den Zug hemmt, damit keine Luft aus der Umgebung der Laterne eindringt; zur grösseren Sicherheit befindet sich im Gasabzugsrohr noch eine Metallscheibe *J* zur Regelung des Luftzuges vor dem Eintritt in den Kamin.

Fig. 427.



1) Revue industr. 1884 S. *441.

B. v. Steinäcker in Lauban (*D. R. P. Nr. 29 377) empfiehlt einen Gasherd brenner mit drei Kanälen, deren mittlerer eine Reihe mit der Ofenstirnwand parallel laufender Schlitze speist, während die beiden Nebenkanäle den zu beiden Seiten eines jeden Gasschlitzes liegenden Schlitzten die erforderliche Verbrennungsluft zuführen. Zwischen diesen Brennern sind Vertiefungen angebracht, welche, je nach der Bestimmung des zu verwendenden Gases oder Wassers Cannelkohle, Eisensteine, Kalk, pulverisirte oder flüssige Kohlenwasserstoffe, Hammerschlag, Eisenspäne, Raseneisensteine oder sonstige Stoffe aufnehmen sollen; sie stehen mit Kanälen in Verbindung, welche vor der Stirnwand des Ofens oder seitlich der Feuerung aus der Mauer hervorragen, um entweder jeden Kanal für sich zu speisen, oder, indem sie durch andere Kanäle zu einem Systeme vereint werden, gemeinschaftlich durch eine Speisevorrichtung ununterbrochen gespeist werden können. (Ref. bezweifelt, dass dieser Brenner zur Verbreitung der Gasheizung beitragen wird.)¹⁾

J. G. Dupuy in Cauderan (*D. R. P. Nr. 27 906) hat für Gaskochapparate eine Einrichtung angegeben, welche selbstthätig einen fast vollständigen Abschluss der Gaszuleitung bewirken soll, sobald das Kochgefäß von dem Apparate abgenommen wird. Hierzu ist an letzterem ein Hebel angebracht, dessen einer Arm unter die Stange eines in die Leitung eingeschalteten Ventiles greift und dieses hebt, sobald der andere aufwärts gebogene Arm von dem aufgesetzten Kochgefäße niedergedrückt wird. Wird das Kochgefäß abgehoben, so geht der Hebel in Folge des belasteten ersterwähnten Armes zurück und das durch eine kleine Feder belastete Ventil schliesst die Gaszuleitung fast vollständig ab, so dass die Flamme an der Krone des Brenners fast unsichtbar weiter brennt, bis durch erneuertes Aufsetzen des Kochgefäßes das sich wieder öffnende Ventil den Gaszutritt vollständig freilegt.

Der Regenerativ-Gaskocher von J. G. Wobbe (*D. R. P. Nr. 23 949) zeigt gegenüber dessen bekannten Gaskochapparaten (J. 1883. 1281) die Einrichtung, dass die seitlich von dem Brenner abgehenden Flammentheile dazu benutzt werden, die Verbrennungsluft vorzuwärmen. (Derselbe bewährt sich nicht.)

Eine Anzahl Gasöfen zum Erwärmen von Wasser wird beschrieben²⁾.

Feuerungsanlagen.

Die graphische Behandlung der mechanischen Wärmetheorie bespricht G. Hermann³⁾.

In der Versuchsstation des Magdeburger Dampfkesselvereins wurden Wettheizversuche unter 11 geübten Heizern angestellt, welche

1) Dingl. polyt. Journ. 259 S. *173.

2) Dingl. polyt. Journ. 256 S. *539.

3) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. *921.

schon mehrere Jahre praktisch die Bewartung von Dampfkesseln ausgeübt hatten. Diese Heizer wurden von R. Weinlig¹⁾ vorher über die Bedingungen der Versuche unterrichtet und es wurde ihnen Gelegenheit gegeben, sich die zu verwendende Kohle, den Dampfkessel und die Feuerung genau anzusehen. Die Versuche wurden sodann derart betrieben, dass die Heizer sich selbst überlassen blieben, dass jeder Heizer einen vollen Tag heizen musste und dass ihm Kohle und Speisewasser zugewogen wurden. Als Bedingung wurde dabei gestellt, dass so geheizt werden müsste, dass der Dampfdruck möglichst in einer unveränderlichen Höhe um 3 Atm. erhalten bleibe und dass die Dampfmaschine dabei möglichst ihre normale Umlaufzahl mache. — Ref.²⁾ zeigt, dass die mitgetheilten Zahlen unzuverlässig sind.

F. Fischer³⁾ bespricht ferner die Ausnutzung der Brennstoffe im Dampfkesselbetriebe. Scheurer-Kestner hat das Verdienst, zuerst die genaue Bestimmung dieser Wärmeverluste versucht zu haben; die Versuchsanordnung war aber nicht geeignet, brauchbare Ergebnisse zu erhalten, wie bereits⁴⁾ gezeigt wurde. Scheurer-Kestner hat nun mit Ruhrkohle, angeblich derselben, welche zu dem S. 363 erwähnten calorimetrischen Versuche gedient hatte, und mit dem bereits früher angewendeten Kessel einen Verdampfungsversuch ausgeführt, welcher bei 53 Stunden Dauer ergab:

Kohle verbrannt	7 109 Kilogrm.
darin hygroskopisch Wasser 5,5 Proc.	399 „
Asche erhalten	819 „
somit reine Kohle verbrannt	5 901 „
Wasser verdampft von 26,7°	57 920 Liter
entsprechend Wasser von 0° berechnet	55 524 „

Dampfdruck 5 Kilogrm. Somit hat 1 Kilogrm. rohe Kohle 7,82 Liter Wasser von 0° verdampft, entsprechend 9,41 Liter für trockne aschenfreie Kohle. Mit einem 10 Liter fassenden Gasometer, dessen Wasser mit einer Oelschicht bedeckt war, aufgefangene Gasproben enthielten 9,3 Proc. Kohlensäure und 9,2 Proc. Sauerstoff. Die Temperatur der Gase betrug 134°. Brennbare Gase wurden nicht bestimmt; die Menge derselben wurde vielmehr lediglich nach den früheren Versuchen geschätzt, ebenso der Russ. Auf diese Weise gelangt Scheurer-Kestner zu folgender Wärmevertheilung:

	W.-E.	Proc.
vom Wasser aufgenommen	6 135	67,3
durch die Verbrennungsgase abgeführt	770	8,5
für unverbrannte Gase	242	2,7
Russ	36	0,4
zusammen	7 183	78,9
somit fehlen	1 928	21,1

1) Zeitschrift d. Verb. d. Dampfkesselüberw.-Ver. 1885 S. 159.

2) Dingl. polyt. Journ. 258 S. 426.

3) Vortrag im Hannoverschen Bezirksver. deutscher Ingen. 5. Oct. 1885.

4) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. 398; 1886 S. 45.

Scheurer-Kestner versichert wiederholt¹⁾, dass diese Art der Versuche durchaus genau und zuverlässig sei! — Die unter dem Kessel verbrannte Kohle ergab somit 12 Proc. Asche (mit 4,3 Proc. unverbrannter Kohle, welche nicht berücksichtigt wurde), während die zur Analyse verwendeten Proben nur etwa 1 Proc. enthielten. Die Proben entsprechen somit keineswegs der wirklich verbrannten Kohle. Da ferner die Verluste willkürlich geschätzt wurden, so würden diese Verdampfungsversuche überhaupt keine ernstliche Besprechung verdienen, wenn sie nicht den Namen Scheurer-Kestner trügen. — Ueber die im Juli 1883 gemeinschaftlich mit den Herren Böcking und Vogt in Essen ausgeführten Versuche wurde bereits berichtet (J. 1883. 1293). Inzwischen wurde der Brennwerth von den in Glasröhren eingeschmolzenen Durchschnittsproben der an zwei Tagen verbrannten Kohlen calorimetrisch bestimmt zu 7790 und 7720 W.-E., während nach der Dulong'schen Formel sich nur 7364 und 7235 W.-E. ergeben würden, also fast 500 W.-E. zu wenig. Danach betrug der Verlust durch Leitung und Strahlung 6,3 und 8,7 Proc. — Scheurer-Kestner beruft sich mit Vorliebe auf seinen Versuch mit Holzkohle. Ref. hat daher gemeinschaftlich mit dem Magdeburger und Hannover'schen Dampfkesselverein in der Schmirgelfabrik von Oppenheim u. Co. in Hainholz vor Hannover vom 15. bis 17. Juli bezügliche Versuche mit Steinkohle und mit Holzkohle ausgeführt. Dabei wurde unter persönlicher Leitung der Herren Direktor Weinlig und Oberingenieur Kobus von zwei Vereinsingenieuren die Verdampfungszahl durch Wiegen der Kohlen und des Wassers, Anmerken des Manometerstandes u. s. w. (nach den Normenvorschlägen) festgestellt. Hr. Privatdocent E. Müller war so freundlich, alle 10 Minuten die Temperatur und Feuchtigkeit der Luft, die Temperatur der abziehenden Gase vor den Schiebern (mit Geissler'schem Quecksilberthermometer mit Stickstofffüllung) sowie die des Nebenkessels zu bestimmen. Durch ein luftdicht eingesetztes Glasrohr wurden von Hrn. Meyer täglich zweimal während etwa 4 Stunden 10 bis 15 Liter Verbrennungsgase durch ein Chlorcalciumrohr (H_2O), einen Kaliapparat (CO_2), ein Rohr mit glühendem Kupferoxyd, nochmals durch Chlorcalcium und Kali (H und CO), schliesslich durch eine Experimentirgasuhr in ein Glockengasometer angesaugt. F. selbst blieb die Aufgabe, stündlich 6- oder 12mal Gasproben auf ihren Gehalt an Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff zu untersuchen. — Der aus dem Kessel entweichende Dampf wurde durch ein Möller'sches Dampffilter geführt, um etwa mitgerissenes Wasser bestimmen zu können. Das aus dem Filter abgelassene Wasser erwies sich jedoch als rein, so dass ein Ueberreissen von Wasser überhaupt nicht stattgefunden hat. Es wurden daher alle denkbaren Vorsichtsmaassregeln gebraucht, um genaue Ergebnisse zu erzielen. — Der Kessel (siehe Fig. 428 S. 1297) war am 7. Juni zum letztenmale gereinigt. Da sich bei dem Vorversuche ergab, dass

1) Bullet. de Mulhouse 1885 S. 320 u. 383.

(wie dieses sehr häufig der Fall ist) der Rost zu gross war, so wurde er bis auf 790 Millim. abgedeckt. Die vom Wasser bespülte Heizfläche betrug 71,8 Quadratmeter, die verdampfende Wasserfläche 18,2 Quadratmeter. Am 15. und 16. Juli wurde Nusskohle von Zeche Germania

Fig. 428.

gebrannt, am 17. Juli Buchenholzkohle. — Die wesentlichsten Ergebnisse waren :

		Steinkohle		Holzkohle
Versuchsdauer	Stunden	9 $\frac{1}{4}$	10 $\frac{1}{2}$	10
Kohlenverbrauch	Kilogramm.	587,2	650	743
Wasser	"	5896	6524	6386
Wassertemperatur		19,6°	19,45°	19,7°
Dampfdruck	Atm.	4,9	4,9	4,9
1 Kilogramm. Kohle verdampfte Wasser				
	Kilogramm.	10,03	10,04	8,60
Entsprechend Wärmeeinheiten		—	6378	5460
Herdrückstände	Kilogramm.	66	54,5	—
Temperatur der Rauchgase		243°	235°	235°
desgl. des Nebenkessels		231°	228°	222°

Die beiden Versuche mit Steinkohle stimmen somit fast völlig überein. Eine Russbestimmung ergab kaum 0,1 Proc., wurde daher nicht weiter berücksichtigt. Da die eine Bestimmung der unvollständig verbrannten Gase am ersten Tage verunglückte, so soll nur der zweite Tag weiter berücksichtigt werden. — Die in bekannter Weise genommene Durchschnittsprobe der Kohlen ergab die 8. 1210 angegebenen Werthe. Etwa alle zwei Stunden genommene kleinere Proben ergaben :

	Wasser	Asche
1.	1,94	6,61
2.	1,30	7,51
3.	1,93	8,91
4.	1,34	7,45
5.	0,75	7,82
6.	1,15	7,61
Mittel	1,40	7,65

Die Untersuchung der Rauchgase ergab im Mittel von 75 Analysen :

Kohlensäure	12,42 Proc.
Kohlenoxyd	0,08 "
Sauerstoff	7,45 "
Stickstoff	80,05 "

Der Wassergehalt der Rauchgase wurde aus der Zusammensetzung der Kohlen und dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft berechnet. Daraus ergibt sich in der früher angegebenen Weise ein Wärmeverlust von 808 W.-E. Die 8,38 Proc. Herdrückstände enthielten 11 Proc. Kohlenstoff, entsprechend 74 W.-E. — Die verwendete Holzkohle hatte trocken im Durchschnitte folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	85,22 Proc.
Wasserstoff	2,21 ..
Sauerstoff	11,23 ..
Asche	1,34 ..

Die calorimetrische Bestimmung der trockenen Kohle ergab 7291 W.-E., also etwas mehr als der Dulong'schen Formel entspricht. Die Wasserbestimmung der Einzelproben ergab im Durchschnitt 1,45 Proc., so dass die verbrannte Kohle einen Brennwerth von 7180 W.-E. hatte. Die Untersuchung der Rauchgase ergab im Durchschnitte:

Kohlensäure	13,61 Proc.
Kohlenoxyd	1,01 ..
Wasserstoff	0,09 ..
Sauerstoff	6,09 ..
Stickstoff	79,20 ..
<hr/>	
100,00 Proc.	

Danach ergibt sich für die besprochenen Versuche folgende Wärmevertheilung:

	Mühlhausen		Essen		Hannover	
	Mittel von 1869	Rohrkohle 1885	Wellrohr- kessel 6. Juli 1883	Zwei- flammrohr 20. Juli 1883	Steinkohle 16. Juli 1885	Holzkohle 17. Juli 1886
Kohle auf 1 Quadratmeter Rost- fläche Kilogrm.	—	—	123,8	86,3	46,9	55,4
Wasser auf Quadratmeter Heiz- fläche Kilogrm.	—	—	26,6	24,7	8,7	8,9
Brennwerth der Kohle calori- metrisch bestimmt . . W.-E.	—	—	7790	7720	7630	7180
davon in Wasser aufgenom- men Proc.	60,5	67,3	74,9	68,4	83,6	76,0
Verlust in den Herdrückstän- den Proc.	1,5	—	2,1	3,6	0,9	0
Verlust durch unvollständig ver- brannte Gase Proc.	14,5	3,1	—	—	0,3	4,9
Verlust durch die höhere Tem- peratur der Rauchgase Proc.		8,5	16,7	19,3	10,6	10,9
Verlust durch Leitung und Strah- lung als Rest Proc.	24,5	21,1	6,3	8,7	4,6	8,2

Die grössere Kohlenoxydbildung bei Holzkohlenfeuerung erklärt sich daraus, dass eine dicke Schicht Holzkohle leicht Kohlenoxyd gibt.

während gleichzeitig im anderen Flammrohre überschüssiger Sauerstoff vorhanden sein kann. Treffen die Gase am Ende beider Flammrohre zusammen, so sind sie bereits unter die Entzündungstemperatur des Gemisches abgekühlt, so dass nun Kohlenoxyd und Sauerstoff neben einander entweichen. Darin liegt eben der Vorzug des weiten Wellblechflammmrohres, dass hier die Gase viel mehr Gelegenheit haben, sich zu mischen, so lange sie noch heiss sind. Mehr oder weniger vollständig wird derselbe Zweck erreicht durch einen Chamotteinsatz im Flammrohre, durch Vorfeuerung, durch allmähliches Vorschieben der Kohle (z. B. Dougal's mechanische Feuerung). — Hat die Mischung der Gase bei entsprechender Temperatur stattgefunden, so ist auch sämtliche überhaupt mögliche Wärmeentwicklung vollendet, so dass jeder Grund fehlt, die heissen Gase dann vor unmittelbarer Berührung mit dem Flammrohre zu schützen, was übrigens durch die Siemens'schen Ringe (S. 1304) auch nicht völlig erreicht wird. Immer aber wird die Wärmeübertragung gleichzeitig durch Leitung und Strahlung geschehen.

Dass der Wärmeverlust durch Strahlung bei Holzkohlenfeuerung stärker ist als bei Steinkohlen, war schon während des Versuches auszusuchen, da hierbei vor dem Kessel eine kaum erträgliche Hitze herrschte. — Da die Temperatur der abziehenden Gase des Nebenkessels fast genau so hoch war wie die des Versuchskessels, so kann wenigstens von einer Wärmeübertragung auf letzteren nicht die Rede sein. Bei einzelnen Kesseln wird der Verlust durch Leitung und Strahlung wohl etwas grösser sein als hier; mehr als 8 bis 10 Proc. wird er aber bei gut in Stand gehaltener Einmauerung nicht betragen, so dass die Angaben Scheurer-Kestner's wohl kaum richtig sein können.

Generatorgas. C. W. Siemens in London (*D. R. P. Nr. 16 223, Nr. 20 726 bezieh. 26 094) hält den Regenerator für überflüssig, wenn die Vergasung im Generator durch vorgewärmte Luft erfolgt. Bei den verschiedenen in Fig. 429 bis 434 (S. 1300 und 1301) skizzirten Öfen wird der Brennstoff durch den Trichter *t* eingefüllt, die erzeugten Gase werden durch die in grosser Anzahl rings um den Ofen angeordneten Kanäle *a* abgeleitet, um in den ringförmigen Zug *c* zu gelangen, welcher, wie dies durch die punktirten Linien und die Pfeile dargestellt ist, durch den Zug *d* nach dem Ofen hinführt. In dem Ofen Fig. 429 bis 432 (S. 1300) kommen die Gase mit der von den Regeneratorzügen durch den Kanal *l* aufsteigenden Luft zusammen und verbrennen. Nachdem die Flamme in dem Heizraume des Ofens ihre Arbeit vollbracht hat, tritt sie aus den dem Einlasse gegenüber liegenden Oeffnungen aus, welche die abziehenden Gase durch Kanäle *k* in die Regeneratorzüge *e* leiten, von wo sie endlich nach dem Schornsteine *S* gelangen. Die für die Verbrennung der Gase erforderliche Luft gelangt nach dem Regenerator durch die Oeffnungen *v*, welche zu den Regeneratorzügen *o* führen, die ihrerseits am anderen Ende mit dem bereits erwähnten Kanale *l* in Verbindung stehen. Ein Theil der von den Regeneratorzügen kommenden Luft kann nach dem Gasgenerator geleitet werden, um dort den daselbst vorhan-

denen Brennstoff zu verflüchtigen, oder, wie in der Zeichnung dargestellt, die für diesen Zweck erforderliche Luft kann durch besondere Röhren *r* erhitzt werden, welche nach einem am Fusse des Gasgenerators befindlichen Strahlgebläse *s* führen. In einen am Fusse des Gasgenerators befindlichen, mit Wasser gefüllten Behälter fallen die Rückstände und Aschentheile aus dem Ofen. Der hierdurch erzeugte Dampf tritt in den

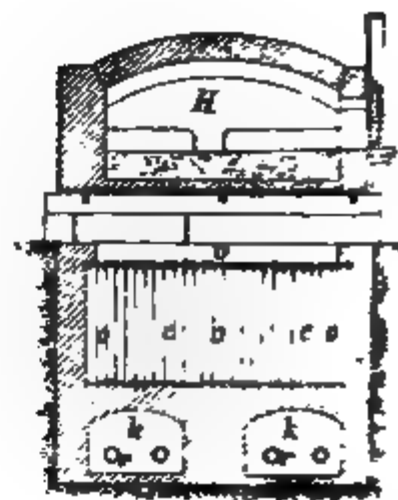
Fig. 429.

Fig. 431.

Fig. 430.

Schnitt I

Fig. 432.



Schnitt III.

Gasgenerator, woselbst derselbe in Gegenwart der glühenden Kohlen zersetzt wird und dazu dient, die erzeugten Gase anzureichern. Anstatt den Gebläsewind am Fusse des Gasgenerators einzuführen, kann derselbe auch an der Decke des Ofens eingeführt werden. Statt ferner heiße Luft aus den Regeneratorzügen zu nehmen, kann man auch kalte Luft verwenden, oder dieselbe dadurch erwärmen, dass man sie durch Kanäle

leitet, welche in oder um die vom Generator zum Ofen führenden Gaszüge liegen.

Wie Fig. 433 zeigt, kann die Luft auch in Schlangenhohlräumen *e*, welche in dem Gas-sammler *c* liegen, vorgewärmt und dann durch Düsen *f* eingeblasen werden. Die verschliessbaren Oeffnungen *o* dienen zum Reinigen und Schüren. Die aus der unteren Oeffnung des Ofens fallende Asche wird durch das aus dem Rohre *b* zufließende Wasser gelöscht; der gebildete Dampf soll mit oder ohne Luft in den Generator eingeführt werden. — Um diesen Generator stärker und dauerhafter zu machen, ist der mit feuerfesten Steinen gefütterte Herd *A* (Fig. 434) angebracht, in welchem unter Um-

Fig. 433.

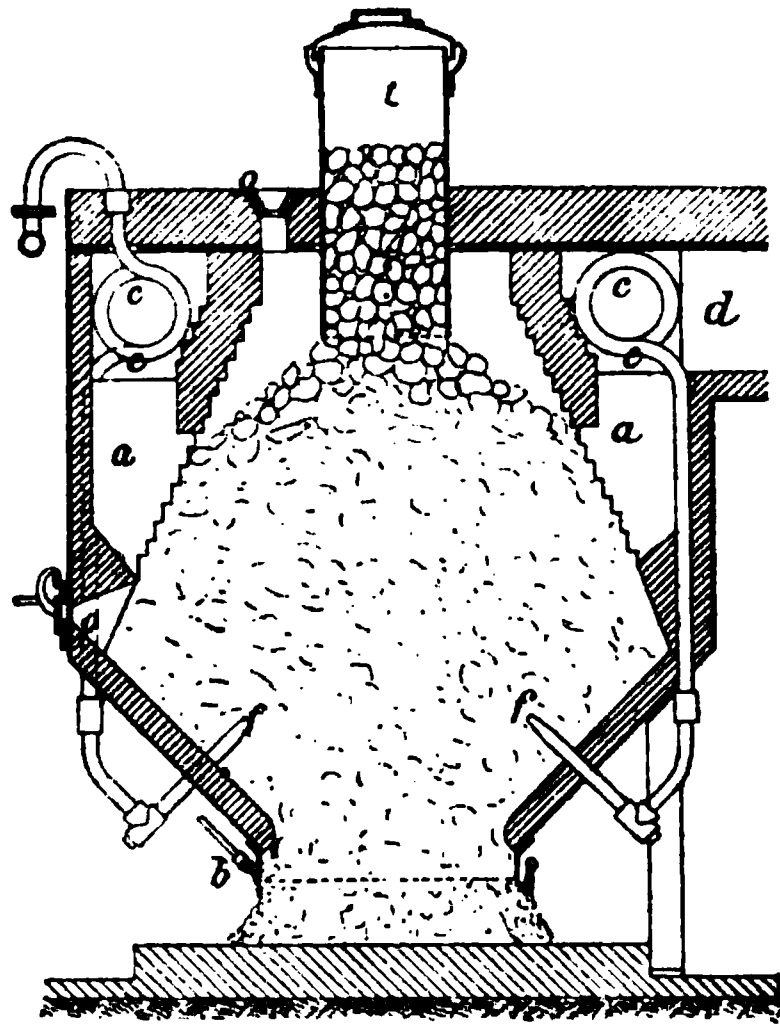
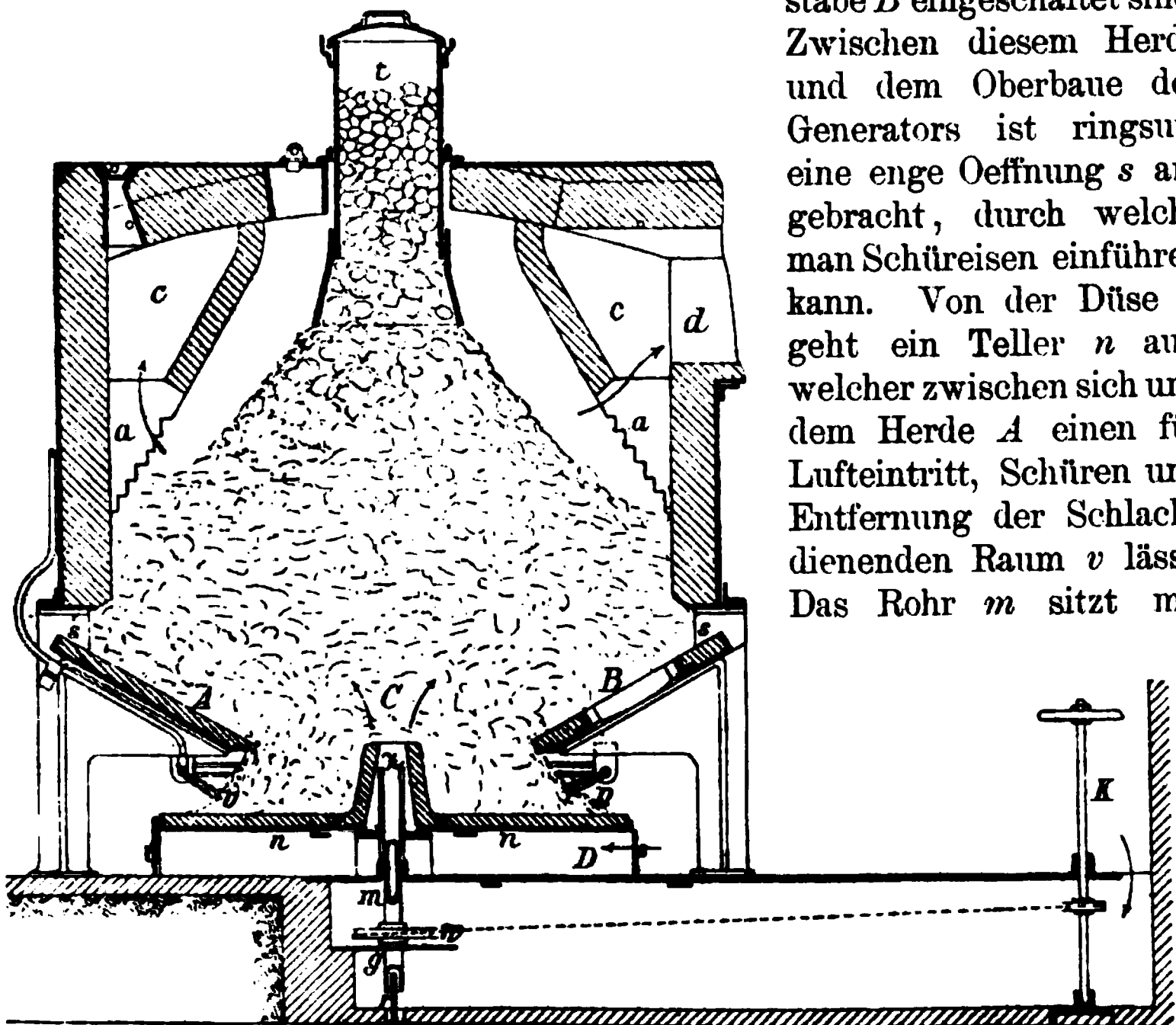


Fig. 434.



ständen stellenweise Roststäbe *B* eingeschaltet sind. Zwischen diesem Herde und dem Oberbaue des Generators ist ringsum eine enge Oeffnung *s* angebracht, durch welche man Schüreisen einführen kann. Von der Düse *C* geht ein Teller *n* aus, welcher zwischen sich und dem Herde *A* einen für Lufteintritt, Schüren und Entfernung der Schlacke dienenden Raum *v* lässt. Das Rohr *m* sitzt mit

Schraubengewinden in einer Art Mutter *g* und ist oben mit Schüreisen *z* versehen. Ueber der Mutter *g* sitzt auf dem Rohre *m* eine Kettenscheibe *u*, um von aussen von der Spindel *K* aus das Rohr *m* drehen zu können, wobei letzteres gleichzeitig in die Höhe geht und mit seinen Schüreisen : die Oeffnung der Düse *C* von Asche und Schlacke, die sich dort etwa angesammelt haben, befreit. Die Luftzuführung zu dem Generator erfolgt entweder durch das Rohr *m*, in welchem durch einen Dampfstrahl *r* der Zug befördert wird, oder durch den mit Regulirschiebern versehenen Kanal *D*. Bei gewissen Sorten Kohle können die aus frisch aufgefülltem Brennstoffe frei werdenden Kohlenwasserstoffe nicht schnell genug aus dem Generator entweichen, wenn sich der Brennstoff gegen die Gasausstömungsöffnungen gelegt hat. Um dies zu vermeiden und doch die frei werdenden Kohlenwasserstoffe in Berührung mit dem bereits in Glut befindlichen Brennstoffe zu bringen, erhält die Beschickungsöffnung *t* für den Brennstoff eine Verlängerung, welche sich so weit nach unten erstreckt, dass der Brennstoff sich niemals dicht vor die Auslassöffnungen *a* legen kann.

Friedr. Siemens in Dresden (*D. R. P. Nr. 31 113) ist bemüht, seiner Ansicht Verbreitung zu verschaffen¹⁾, dass in den von ihm construirten Gasflamöfen die Wärme nicht durch Berührung mit der Flamme selbst, sondern nur durch Strahlung übertragen werde, während die aus der Kammer entweichenden Verbrennungsprodukte nur durch unmittelbare Berührung mit den zu erheizenden Flächen wirken sollen. Siemens meint ferner, jede Heizflamme besitze bis zu einem gewissen Grade der Entwicklung eine viel grössere Wärmeausstrahlung als später, trotzdem noch viel Wärme in der Flamme vorhanden sei, und bezeichnet diesen Anfangszustand als „actives Stadium“, den zweiten Theil der Flamme aber als „passives Stadium“. Die Figuren 435 und 436 veranschaulichen die Einrichtung der neuen Feuerung bei Glashafenöfen, Fig. 437 bei einem Tiegelstahlschmelzofen, Fig. 438 und 439 bei einem hufeisenförmig gestalteten Glasschmelz-Wannenofen für ununterbrochenen Betrieb, Fig. 440 bei einem hufeisenförmig gestalteten Glasschmelz-Hafenofen, Fig. 441 bei einem Stahlschmelzofen und Fig. 442 bei einem Dampfkessel. Bei sämtlichen Oefen in Fig. 435 bis 442 umschliesst ein Gewölbe den Ofenraum *O*. Von den 4 Regeneratoren dienen zwei für Gas und zwei für Luft; 4 Kanäle *Z* führen Gas und Luft von den Wechselklappen nach den Regeneratoren oder die Ver-

1) Vgl. F. Siemens: Heizverfahren mit freier Flammenentfaltung (Berlin 1885). Vortrag im Verein zur Beförderung des Gewerbflusses am 1. December 1884 (vgl. Sitzungsberichte, 1884* S. 259) bezieh. auf der Generalversammlung für Gesundheitstechnik zu Frankfurt a. M. (vgl. Gesundheitsing., 1884 S. 602 und 1885 S. 268), in der III. Hauptversammlung des Sächsischen Ingenieur- und Architektenvereins (vgl. Civilingenieur 1883, S. 537), endlich in der gemeinschaftlichen Versammlung des Niederrheinischen, Kölner, Bergischen und Ruhr-Bezirksvereins deutscher Ingenieure in Düsseldorf, 7. Februar 1885 (vgl. Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884, S. 873, 1885* S. 405).

brennungsgase in umgekehrter Richtung, während die Kanäle *G*, *g* und *L*, *l* die Regeneratoren mit dem Ofenraume verbinden. Darunter be-

Fig. 435.

Fig. 436.

Fig. 437.

Fig. 438.

finden sich bei den Glasöfen die zur Aufnahme von Herdglas und Gemengestaub bestimmten Taschen *T* (vgl. Fig. 435 und 437). Die Arbeitsplätze sind in bekannter Weise mit Deckeln versehen. — Um den beabsichtigten Zweck bei Glasschmelzhafen zu erreichen, musste

man von der Anlage der Gas- und Luftflüsse zwischen den Häfen absehen, dieselben an die Stirnwände verlegen und Gas und Luft ent-

Fig. 439.

Fig. 440.

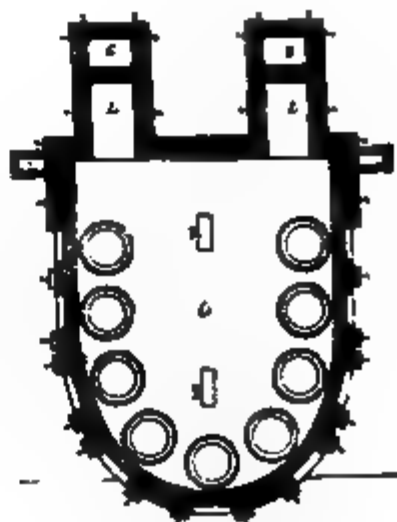


Fig. 441.

Fig. 442.

sprechend hoch in bestimmter Richtung in den Ofenraum eintreten lassen. jedoch so, dass sie von dem Gewölbe, als auch von den Seitenwänden

des Ofenraumes abstehen, wie in Fig. 435 bis 437 bezieh. Fig. 439 zu ersehen ist; dadurch wird der Flamme genügend Raum zur freien Entwicklung gegeben und möglichst fern von den Wandungen gehalten. Es ist ferner vortheilhaft, die 4 Regeneratoren mit ihren Verbindungs-kanälen *Z* rechtwinkelig zur Längsachse des Oberofens zu legen, wodurch die Lage der Wechselventile auf der Breitseite des Oberofens bedingt wird. — In Fig. 435 und 438 liegen die Gaskanäle *G* und *g* bezieh. die Luftkanäle *L* und *l* hinter einander, während in Fig. 439 bis 442 diese Kanäle neben einander angeordnet sind. Die Glastaschen befinden sich bei dem Ofen Fig. 435 zwischen einem Paar Regeneratoren; Fig. 437 zeigt dagegen eine Anordnung, wo nur eine Glastasche vorhanden und dieselbe mitten im Ofen gelegen ist. Besondere Kanäle *t* zweigen sich hier an mehreren Stellen seitlich in dem Mauerwerke der Tasche ab und vereinigen sich unter derselben in einem gemeinschaftlichen Kanale *u*, welcher mit dem Schornsteine in Verbindung steht. Diese Anordnung bezweckt, da man durch Stellung eines Schiebers durch die Oeffnung *y* (vgl. auch Fig. 441) mehr oder weniger Hitze in die Tasche gelangen lassen kann, diese selbst sowie das in sie geflossene Herdglas genügend heiss zu erhalten oder beliebig hoch zu erhitzen, um dasselbe nach Wegnahme der Vorsetzer leicht entfernen zu können. Durch kleine Kanäle *e* wird mittels eines Schornsteines Luft angesaugt, um dadurch die Herdbank vor rascher Abnutzung zu schützen.

Bei dem Glasofen in Fig. 439 und 440 liegen die Regeneratoren neben einander und führen am Ende eines jeden Regenerators die bezüglichen Kanäle *G*, *g* und *L*, *l* nach oben, unter denen sich wieder Flugstaubkammern befinden. Diese Kanäle, welche — wie in der Fig. 439 und 440 gezeichnet — getrennt in dem Ofenraume *O* münden, können auch, etwas vor diesem sich vereinigend, hoch über dem Glasspiegel in den eigentlichen Ofenraum *O* eintreten, so dass die Flamme, sich weit ausbreitend, diesen halbkreisförmig durchziehen kann, ohne irgend auf das eingetragene Gemenge, noch auf den Glasspiegel selbst und die Zwischenwände aufzuschlagen. — In der Richtung der Regeneratoren-Längsachse schliessen sich an den Oberbau auf der einen Seite die zwei Vorbauten für die vier von den Regeneratoren aufwärts steigenden Kanäle an, während auf der anderen Seite, auf dem Halbkreise vertheilt, sich die Arbeitsplätze mit der davor liegenden Arbeitsbühne befinden. Diese Vorbauten sind mit mehreren Oeffnungen versehen, um von rückwärts das Innere der Füchse vollständig beobachten, bei Bedarf ausbessern zu können. Die Vorbauten sind nicht in oder parallel der Längsachse der Regeneratoren erbaut, sondern erheben sich über je zwei derselben, so dass ihre Mittelachsen der Mitte des Ofens zugewendet sind. Dieselben stehen vollkommen frei, daher gut gekühlt und ohne inneren organischen Zusammenhang mit dem übrigen Oberofen; als besondere Ofentheile erbaut, dienen sie weder als Widerlager des Ofengewölbes, noch sind sie von dessen Bewegungen abhängig. Zwischen diesen Vor-

bauten befinden sich die Einlegestellen e , durch welche das zu schmelzende Gemenge eingetragen wird. Das Innere des Ofens ist durch die mit starken Kühlkanälen versehenen Wände W in drei Theile getheilt, um gleichzeitig drei verschiedene Farben Glas erzeugen zu können. Die Kühlung der Bank des Ofens wird wieder durch Kanäle c bewirkt, welche mit einem grösseren Schornsteine verbunden sind.

Bei Dampfkesselanlagen soll die Flamme in ihrem activen Stadium das Flammrohr durchziehen, ohne die Wandungen in irgend einem Punkte zu berühren, während der passive Theil der Flamme unter und neben den äusseren Kesselwänden so geführt wird, dass eine recht innige Berührung mit den Kesselwänden und der Einmauerung stattfinden muss. Das von dem Generator durch den mit einem Absperrschieber versehenen Kanal g (Fig. 442) ankommende Gas tritt an dem Kopfende des Kessels in einen weiten Vorfeuerraum v ein, der sich vor dem Feuerrohre befindet und zu welchem Thüren führen, die zum Anstecken des Gases, zur Reinigung der Füchse bezieh. zum Beobachten des Verbrennungsprocesses dienen. Gleichzeitig mündet in den Vorfeuerraum der Luftzuführungskanal l , welcher hinten am Kessel mit einem Regulirschieber versehen ist. Vor jedem Feuerrohre liegt je ein Paar Gas- und Luftfüchse, welche in den weiten gemeinsamen Vorfeuerraum münden, in welchem sich die Flammenbildung vollzieht. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, sind die Köpfe der Feuerrohre mit einem Chamottemantel ausgekleidet, welcher an seinem dem Inneren des Kessels zugewendeten Ende noch einen besonderen Chamotteringeinsatz trägt. Derartige Einsätze wiederholen sich in gewissen Abständen in den Feuerrohren sowie am hinteren Ende eines jeden. Die Grösse des Vorfeuerraumes ist so gewählt, dass eine freie Entwicklung der Flamme gesichert erscheint; diese durchfliesst die Feuerrohre in ihrem ersten Stadium, durch den vorderen Chamotteinsatz und die angebrachten Chamotteringe von einer Berührung der Kesselwände thunlichst abgehalten. In den weiteren Zügen des Kessels wirken dann die Verbrennungsprodukte durch unmittelbare Berührung. — Die rasche Zerstörung fast aller festen Körper durch unmittelbare Berührung mit der Flamme erklärt Siemens in folgender Weise: „Soweit allgemein angenommen, stellt die Flamme einen sehr erregten Zustand der Gasmoleküle dar. Die Atome der verschiedenen Gasarten sind, physikalisch (vielleicht elektrisch) heftig angeregt, in sehr lebhafter Bewegung begriffen, wahrscheinlich um einander rotirend. Bringt man einen festen Körper in unmittelbare Berührung mit einer derart aufgeregten Gasmasse, so übt die Fläche des Körpers unbedingt eine beruhigende Wirkung auf die Gasmoleküle aus; letztere stossen auf die Flächen und werden in Folge von Adhäsion und Attraction an dieselben gebannt und daher in ihrer Bewegung gehindert. Durch Verhinderung der nöthigen Bewegung wird natürlich auch die Verbrennung selbst gestört, denn ohne Bewegung gibt es ja keine Verbrennung. An den Flächen bildet sich eine Rauchatmosphäre, welche von der strahlenden Wärme der übrigen Flamme nicht durchdrungen werden kann; die gestörte Verbrennung, Raucherzeugung

und unvollkommene Wärmeentwicklung und Uebertragung ist demnach vollständig erklärt. Es ist nicht ganz so leicht, die Ursache der thatsächlichen Zerstörung der Flächen fester Körper durch ihre Berührung mit der Flamme wissenschaftlich zu beweisen, kann aber leicht durch die elektrische Flammentheorie erklärt werden, wonach die Flamme aus einer Anzahl kleiner elektrischer Entladungen, sehr klein, aber sehr zahlreich, besteht. Demnach würde der unmittelbar mit der Flamme in Berührung gebrachte Körper durch dieses Bombardement von elektrischen Entladungen rasch zerstört werden müssen. — Eine andere Erklärung könnte dadurch gegeben werden, dass die den in heftiger Bewegung befindlichen Molekülen der Flamme innewohnende lebendige Kraft nur theilweise zur Erzeugung von Wärme Verwendung finden kann, weil der die Bewegung hindernde Körper eine ungestörte Entwicklung der Flamme nicht gestattet. Der Rest der vorhandenen lebendigen Kraft der Flammenmoleküle wird in mechanische Arbeit umgesetzt, die durch Zerstörung des ihre freie Bewegung hindernden Körpers ihren Ausdruck findet. — Die grosse Licht- und Wärmeausstrahlungsfähigkeit der lebendigen Flamme hat ihren Grund in der Durchlässigkeit derselben für Licht- und Wärmestrahlen. Nicht allein die Oberfläche der Flamme ist es, welche ausstrahlt, sondern auch von innen heraus vollzieht sich die Ausstrahlung. Aus diesem Grunde wächst die Licht- und Wärmeausstrahlung in ausserordentlichem Maasse mit der Grösse der Flamme. Während ein fester Körper bei der doppelten Oberfläche nur doppelt so viel Licht und Wärme ausstrahlt, steigt diese Ausstrahlungsfähigkeit bei einer Flamme nach dem Inhalte, also um das Vierfache. Daher kommt es auch, dass, wenn man mit strahlender Wärme arbeitet, bei grösseren Ofenkammern, in welchen sich die Flamme ausbreiten kann, die Leistung und die Oekonomie von Brennmaterial so sehr gefördert wird. Die Ursache, warum die Heizflamme in ihrem zweiten neutralen Stadium so wenig Wärme ausstrahlt, liegt hauptsächlich in der Abwesenheit von freien Kohlenstoffpartikelchen, aus welchem Grunde es auch erklärlich ist, dass bei Anwendung gewisser Sorten Brennmaterial — wie Koks, Anthracit oder mittels der Kohlenoxydgasflamme oder des Bunsenbrenners — durch Wärmeausstrahlung verhältnissmässig wenig Erfolg erzielt wird. Es fehlt bei diesen Verbrennungen an freiem Kohlenstoff, d. h. an festen Körpertheilchen, ohne deren Anwesenheit Licht und Wärme ausstrahlende Flammen nicht erzeugt werden können. Zur besseren Ausnutzung der strahlenden Wärme muss man sich unbedingt das geeignete Brennmaterial wählen; denn dasjenige Heizmaterial, welches die grösste Masse freier Kohle in der Flamme entwickelt, bietet in diesem Falle unbedingt die grösste Bürgschaft in Bezug auf Heizkraft und Oekonomie. Trotzdem wird man nicht umhin können, auch bei einer nicht Wärme ausstrahlenden Flamme für eine freie Brennkammer sorgen zu müssen, denn ohne diese ist eine vollkommene Verbrennung aus gleichen Gründen unmöglich und auch die anderen oben aufgestellten Uebelstände treten zweifels- ohne ein.

Wilson¹⁾ treibt bei seinem in Fig. 443 und 444 skizzirten Generator die Luft durch die Düse *C* in den Brennstoff. Schlacke und Asche werden stetig durch angetriebene Schrauben *S* entfernt (vgl. J. 1878. 98).

O. Pierrugues²⁾ verwendet einen cylindrischen, auf Füßen *P* (Fig. 445) ruhenden Generator *M*, dessen eiserner Deckel zwei Füll-

Fig. 443.

Fig. 444.

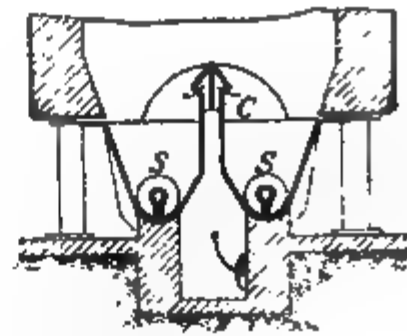
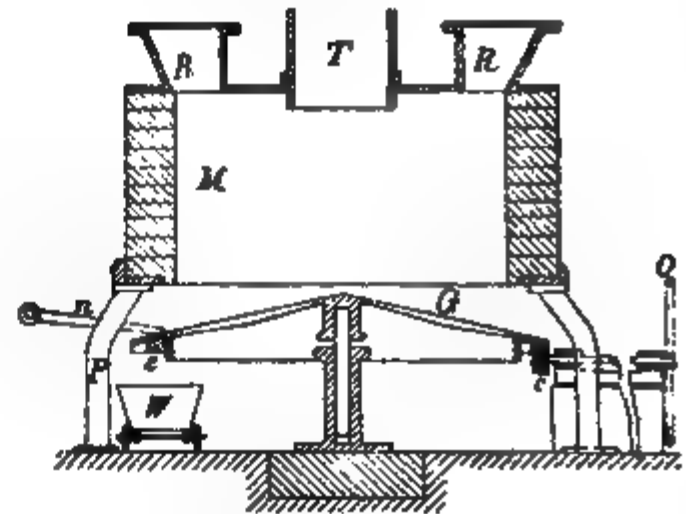


Fig. 445.



trichter *R* und ein zum Ofen führendes Gasrohr *T* trägt. Wird der Rost *G* durch das Handrad *O* und Getriebe *c c* um seine Achse gedreht, so streicht der Arm *u* Schlacken und Asche in den Wagen *W* ab.

Nach W. F. Sutherland in Birmingham (*D. R. P. Nr. 24 238) sollen die Gase abwechselnd in entgegengesetzten Richtungen durch zwei mit Fülltrichtern *t* (Fig. 446), Schürlöchern *i* und Aschenthüren *x* versehene Generatoren *G* und *g* gehen, deren unterer Theil zu einem ringförmigen, mit Schürlöchern *e* versehenen Kanale erweitert ist, welcher durch Rohr *V* mit dem entsprechenden Regenerator *R* verbunden ist. Das in dem unten in der Mitte zwischen den beiden Generatoren liegenden Rohre *u* abgesaugte Gas wird je nach der Stellung des durch Wasser gekühlten Schiebers *o* dem Rohre *N* oder *n* entnommen. — Bei der in Fig. 446 gezeichneten Schieberstellung tritt die Luft in das Rohr *n* ein und geht durch den zugehörigen erhitzten Regenerator und die Kohlenfüllung des Generators *g*. Die gebildeten Gase gehen durch das Rohr *m*

1) Engineering Mining Journ. 37 S. *23

2) Revue industr. 1884 S. *395.

mit dem aus dem Rohre *w* zutretenden Wasserdampfe in den Generator *G*, durchziehen die glühende Kohlenfüllung, damit Kohlensäure und Wasserdampf zu Kohlenoxyd und Wasserstoff reducirt werden, erwärmen auf ihrem weiteren Wege die Füllung des Regenerators *R* und gehen durch die Rohre *N* und *u* zur Verwendungsstelle. Hat sich der Generator *G* so weit abgekühlt, dass die Reduction nicht mehr vollständig ist, so wird der Schieber *o* umgestellt, so dass die Luft durch das Rohr *N* ein-

Fig. 446.

tritt und das fertige Heizgas aus dem Rohre *u* abgesaugt wird. — Abgesehen von dem eigenthümlichen Vorschlage, die Generatoren mit verstellbaren Schrauben *s* auf Wagen *H* und *w* zu stellen, verdient dieses Verfahren dort Beachtung, wo das Gas auf längere Strecken fortgeleitet werden soll.

Wesentlich denselben Vorschlag macht L. York in Portsmouth (*D. R. P. Nr. 29 501); nur sollen die beiden, übrigens unpraktisch eingerichteten Generatoren unmittelbar mit einem stehenden Dampfkessel verbunden werden, wodurch die ganze Sache zwecklos wird.

Zur Benutzung von Kohlengruss bei Gasgeneratoren schlägt J. Mc Farlane in Motherwell, Lanark (Engl. P. 1884 Nr. 4075) einen Rost aus einer feuerfesten Platte bestehend vor, bei welchem durch Oeffnungen und durch seitlich angeordnete Schlitze ein Gemisch von Luft und Dampf eingeblasen wird.

H. M. Pierce in Nashville (Am. P. 326 456) will die aus Holzverkohlungsöfen entweichenden Gase zum Heizen von Oefen für

Metallhütten verwenden. (Der Brennwerth dieser Gase ist sehr gering; J. 1880. 417.)

Schmelzöfen mit Wassergasbetrieb beschreibt N. Lilienberg¹⁾. Die über der Hüttensohle aufgestellten, mit einander in Verbindung stehenden Schachtgeneratoren *a* (Fig. 447 bis 452) haben die gewöhnliche Aufgebivorrichtung; die feuerfeste Ausmauerung ist oben und unten zusammengezogen und im oberen Theile sind Gasabzugsöffnungen angeordnet, welche in einen gemeinschaftlichen Gaskanal münden. Der untere Theil ruht auf gusseisernen Platten, welche die Kasten *b* bilden und von Trägern *c* unterstützt sind. Durch diese und die Hängeeisen *d* wird der ganze untere Theil des Generators in der Schwebe gehalten; der Aschenfall ist ganz frei und kann bequem durch 4 Thüren gereinigt werden. Die Kasten *b* haben rund herum Düsen, die durch das Windrohr *e* mit einander verbunden sind, in welchem 2 Klappen *f* unter 90° gegen einander versetzt durch ein Hebelwerk einstellbar sind. Die innere und obere vordere Kante der Kästen *b* ist durch Wasser gekühlt. Aus dem unteren Theile des Generators führen 3 Auslässe *g*, aussen durch das Rohr *h* verbunden, das Wassergas in den zweiräumigen Erhitzer für Gas und Luft, welcher zwischen den Generatoren und dem Ofen angeordnet ist. Die Auslässe *g* sind abwechselnd durch Schieber *i* absperrbar, welche durch die Stange *k* mit einander verbunden sind. Alle Klappen und Schieber für Luft und Luftgas (im Gegensatze zum „Wassergas“), sowie für Wasserdampf und Wassergas werden durch das Hebelwerk *m*, *l* gleichzeitig so umgestellt, wie der Betrieb es erfordert. Die Kanäle in dem oberen Theile des Generators sind mit einem Kasten *n* verbunden, in welchem sich der Schieber *o* mit Hilfe der Hebel *p* und der Welle *q* bewegt. Der Dampf tritt aus dem Rohre *r* in den Kasten *n*; seine Menge wird durch ein Ventil geregelt, ebenso wie die des Windes. Unter dem Schieber *o* befindet sich der Kanal *s*, welcher durch das Rohr *t* mit der Kammer *u* für Luftgas in Verbindung steht. Fig. 448 und 449 stellen den Ofen im Betriebszustande dar, in welchem in den Generator links von unten Luft, in den Generator rechts von oben Dampf eingeleitet wird. Das in dem Generator links gebildete Luftgas, bestehend aus Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff, tritt oben aus, geht durch *o* nach *s* und durch *t* nach *u*. Das Wassergas aus dem Generator rechts, bestehend aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und einer Spur von Stickstoff, wird durch *g* und *h* in den zweiräumigen Erhitzer geführt. Durch Umstellen des Hebelwerkes werden alle Schieber, Klappen oder Ventile in den verschiedenen Rohrleitungen gleichzeitig so umgesteuert, dass der Wind in den Generator rechts und der Dampf in den durch die Verbrennung erhitzten Generator links tritt. — Der in dieser Weise geführte Betrieb liefert also einen gleichmässigen Strom von Luftgas in das Rohr *t* und von Wassergas in das Rohr *h*. Durch Zuführung von Luft in die

1) Engineering Mining Journ. 39 S. 139 u. 370; Zeitschrift des Ver. deutscher Ingenieure 1885 S. *592.

Kammer *u* verbrennt man hier das Kohlenoxyd der Luftgase und lässt die dadurch erzeugte Wärme der Verbrennungsprodukte durch die Züge *r* der linken Hälfte des Erhitzers an das Wassergas und die Luft abgeben,

Fig. 450.

Schnitt 4.X

Fig. 449.

Schnitt 3.X.

Fig. 448.

|

Fig. 447.

|

|

|

Fig. 452

Fig. 451.

Der Erhitzer (Fig. 449 und 452) ist aus 76 Millim. dicken, 380 Millim. hohen Steinen hergestellt, welche mit zwei flachen Steinlagen abgedeckte Kanäle von 230 Millim. Breite bilden. Dadurch, dass die Luft nur auf der einen und das Wassergas nur auf der anderen Seite durch den Erhitzer geleitet wird, soll deren Vermischung, also die Möglichkeit einer Explosion vermieden sein. Die Abhitze gelangt aus den Kanälen *v* in den Schornsteinkanal *w*, während Wassergas und Luft, getrennt durch die Mauer *x* (vgl. Schnitt nach *C-D* Fig. 451), durch den Erhitzer zum Ofen geführt werden. — Der Ofen Fig. 449 und 450 hat 4 Kanäle *1* für Wassergas, Luft und Abhitze, welche durch die Mauern *2* getrennt sind; Gas und Luft treten oben über dem Gewölbe her und in der Mitte zusammen in den Ofen. Die Abhitze zieht durch die inneren Kanäle des Ofens in den Kanal, welcher auf der rechten Seite des Erhitzers liegt, darauf durch die Züge *5* des Erhitzers durch dessen rechte Hälfte, ihre Wärme an die Luft und das Wassergas abgebend, und endlich durch den Kanal *6* zum Schornsteine. Das Wassergas und die Luft treffen also immer heissere Theile des Erhitzers, je näher sie dem Ofen kommen. Etwaige Erneuerungen der Kanäle des Erhitzers sollen durch Entfernung von der Sand- und Steindecke derselben ebenso leicht und billig auszuführen sein wie die Erneuerungen der Siemens'schen Regeneratoren, d. h. der einräumigen Erhitzer. Der Raum zwischen den Generatoren und dem Ofen, also über dem Erhitzer, soll für die Schmelzmaterialien dienen. Der Ofenboden ruht auf einem Wagen, ist also leicht auszuwechseln. Während der Schmelze ist derselbe durch die Träger *8* fest unter die Seitenwände und von dem Geleise abgehoben. Durch Wegnahme einiger Keile kann der Boden wieder niedergelassen werden und ist so auch die Anwendung eines von den saueren Seitenmauern getrennten basischen Bodens ermöglicht.

Nach Versuchen von Dixon¹⁾ wird eine vollkommen trockene Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff weder durch glühende Platindrähte, noch durch andauernd durchschlagende Funken einer Rühmkorff'schen Spirale zur Explosion gebracht. Diese tritt erst dann ein, wenn eine auch nur geringe Menge Wasserdampf zugeführt wird. M. Traube²⁾ findet nun, dass bereits brennendes Kohlenoxyd in vollkommen trockener Luft erlischt. Kohlenoxyd zersetzt Wasser auch bei hoher Temperatur nicht; umgekehrt wird bekanntlich Kohlensäure durch Wasserstoff reducirt. Da nun bei der Verbrennung von Kohlenoxyd in feuchter Luft auch Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, so erklärt Traube diese Verbrennung durch folgende Reactionen: $\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ bez. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{CO}_3$ und $2\text{H}_2\text{CO}_3 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Da somit das Wasser immer wieder zurückgebildet wird, so reicht eine sehr geringe Menge desselben hin, die Verbrennung grosser Mengen von Kohlenoxyd zu vermitteln. — In entsprechender Weise soll Wasserstoff

1) Chemic. News 46 S. 151.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1885 S. 1890.

erst zu Hyperoxyd und dann zu Wasser verbrennen. Wird die Flamme von brennendem Wasserstoff auf Wasser geleitet, so nimmt 1 Liter desselben bis 2,9 Grm. Wasserstoffsuperoxyd auf.

Erdölf Feuerung. Die ersten Versuche, Erdöl zum Heizen der Dampfkessel zu verwenden, wurden schon vor 25 Jahren gemacht ¹⁾. H. R. Foote (1868) lässt das Rohöl in einer kleinen Retorte mit überhitztem Wasserdampf und eingepresster Luft vergasen, der Apparat hat sich nicht bewährt. P. Andouin (1869) lässt das Oel in dünner Schicht einfließen, eine Einrichtung, welche jedenfalls keiner häufigen Ausbesserung bedarf. W. Gadd (1875) bläst Dampfstrahlen auf das in einer Schale befindliche Oel. — Walker ²⁾ setzt in die Feuerung eine Reihe Düsen *D* (Fig. 453). Die durch Rohre *n* eingepresste Luft saugt das durch Rohre *o* zugeführte Oel an und treibt es fein zerstäubt in die

Fig. 453.

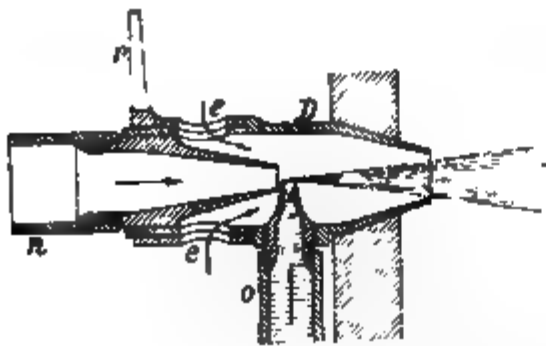


Fig. 454

Feuerung. Je nach der mittels des Griffes *r* bewerkstelligten Stellung der Hülse kann man durch Oeffnungen *e* noch mehr oder weniger Luft ansaugen lassen. Der Rost ist mit Asbest belegt.

Häufiger ist die Zerstäubung des Erdöles durch Dampf. D. H. Burrell in Little Falls (Amerik. P. Nr. 324 005) lässt das Oel durch die mit Stellspindel *F* (Fig. 454) versehene Düse *e* aus dem Rohre *o* und den Dampf durch Rohr und Düse *d* zutreten, so dass bei *a* Luft mit angesaugt wird ³⁾.

O. D. Orvis in Chicago (D. R. P. Nr. 28 017) lässt, wie in Fig. 455 u. 456 S. 1314 veranschaulicht ist, durch eine Düse *d* Dampf eintreten, welcher durch das Rohr *E* Luft ansaugt und das durch Rohr *o* zufließende Oel zerstäubt. Zur leichteren Beaufsichtigung des Oelzuflusses ist ein Glasrohr *g* eingeschaltet. Das Gemisch von Oel, Luft und Wasserdampf geht durch Rohr *C* in ein Gefäss *S*, welches über dem Feuerungsroste befestigt ist, so dass das Oelgemisch weiter vorgewärmt aus dem Schlitz *k* in die Feuerung tritt. — Diese kleine Retorte *S* wird häufig ersetzt werden müssen, ohne den beabsichtigten Zweck einer starken Vorwärmung des Dampfgemisches zu erfüllen, so dass sie besser fortleibt.

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 162 S. 393; 187 S. *211; 258 S. *418.

2) Iron 9 S. *708.

3) Engineer 60 S. 252.

Nach J. Buffet in Paris (*D. R. P. Nr. 30 995) soll das Oel zunächst durch Wasserdampf vorgewärmt und dann zerstäubt in die Feuerung eingeblasen werden. Das Oel fließt aus dem Behälter *R*

Fig. 455.

Fig. 456.

Fig. 457.

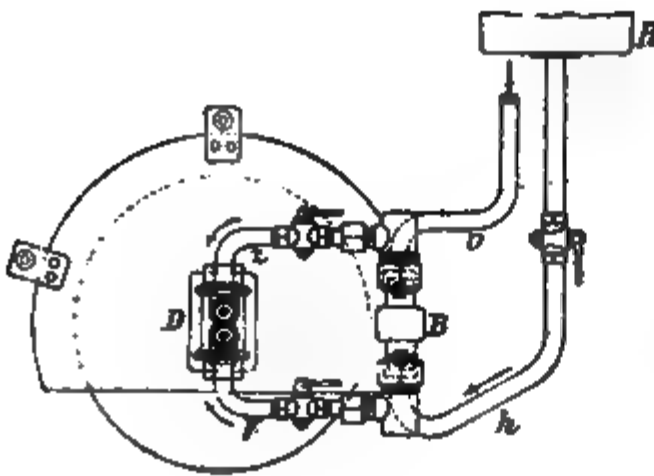


Fig. 458.

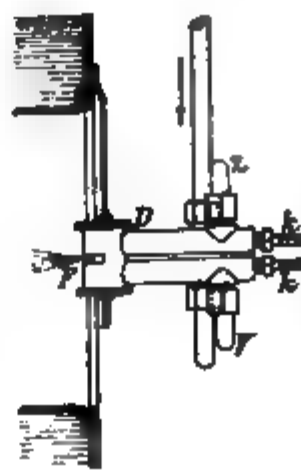
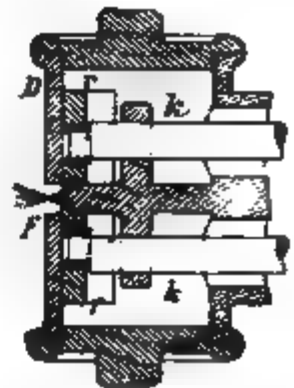


Fig. 459.



(Fig. 457 bis 459) durch Rohr *k*, Vorwärmer *B* und Rohr *z* zum Zerstäuber *D*. Der Dampf tritt durch Rohr *v* in den Vorwärmer *B* und geht durch Rohr *V* zum Zerstäuber. Zur Regelung der Ausströmungsöffnung *F* (Fig. 459) werden die Schieber *r* durch Drehen der Stangen *k* entsprechend gestellt. — Soll der Apparat in Gang gesetzt werden, so muss der Druck im Inneren des Dampferzeuges bereits bis auf 1,5 Atmosphären gestiegen sein. Man dreht dann den Apparat so, dass die Büchse *D* mit der Oeffnung *F* vor die vordere Oeffnung des Kessels zu stehen kommt, und öffnet den Dampfahh, hierauf auch behutsam den Hahn für Erdöl. Nun regelt man durch Drehung der Stangen *k* die Ausströmungsöffnungen, bis die Flamme die gewünschte Kraft hat, was leicht daran zu erkennen, dass kein Rauch sichtbar ist. Es ist selbstverständlich, dass vor der Ingangsetzung ein Feuer auf dem Roste angezündet wird, welches zur Entzündung des fein zerstäubten Strahles von Kohlenwasserstofföl dient, dann aber eingehen kann. (Ob der Vorwärmer *B* den beabsichtigten Zweck erfüllt, darf wohl bezweifelt werden, da die hier an das Oel abgegebene Wärme dem zum Zerstäuben bestimmten Dampf entnommen

wird, so dass für das schliessliche Dampfgemisch keineswegs ein Wärmegewinn herauskommen kann.)

E. C. Burgess in London (*D. R. P. Nr. 29 614) will den zum Zerstäuben des Oeles erforderlichen Dampf in der Feuerung selbst erzeugen. (Für Dampfkessel ist es bei ununterbrochenem Betriebe jedenfalls vortheilhafter, den Dampf dem Kessel selbst zu entnehmen.)

H. de Bay und Ch. de Rosetti in Paris (*D. R. P. Nr. 31 962) schlagen vor, die Oele durch gepresste Luft oder Dampf in eine Retorte einzuführen, welche von der Feuerung selbst erhitzt wird. (Die Angaben der Erfinder sind sehr unwahrscheinlich.)

J. H. Selwyn in Gloucester (*D. R. P. Nr. 30 269) setzt in das Dampfkesselflammrohr eine aus Chamotte hergestellte Brennkammer mit Strahlgebläse *e* (Fig. 460 und 461), Dampfzufluss *f* und Oelzulauf *g*. Durch die um *e* gebildete Düse *i* tritt die Verbrennungsluft ein. Diese

Fig. 460.

Fig. 461.

Luftzuführung soll derartig sein, dass eine unvollkommene Verbrennung der flüssigen Kohlenwasserstoffe stattfindet, wodurch fortwährend fester Kohlenstoff gebildet wird, der angeblich die Verbrennung des aus der Zersetzung des Dampfes in der Brennkammer gebildeten Wasserstoffes bewirkt. In der Hinterwand der Brennkammer ist eine Oeffnung *v* angebracht, während sich in der oberen Decke eine Reihe von Löchern *a* befinden, durch welche die Verbrennungsprodukte in das Flammrohr entweichen. Aus den Gefässen *o* sollen flüssige Kohlenwasserstoffe Flammen in der Brennkammer auch dann unterhalten, wenn die Zuführung des Oeles nach dem Gebläse zeitweilig unterbrochen wird. Durch Oeffnungen *u* soll die für die Brenner *n* erforderliche Luft eintreten.

J. Leede in Washington (*D. R. P. Nr. 29 546) will mit dem Oele gleichzeitig Kohlenstaub in die Feuerung einblasen. Der dafür vorgeschlagene Apparat ist zu wenig einfach, als dass derselbe Beifall finden könnte.

Die Verwendung des Erdöles zum Heizen der Locomotiven wurde zuerst von S. CL. Deville und Dieudonné (1869) versucht. Th. Urquhart (1877) liess das Oel durch Siebrohre einströmen, Holland durch zahlreiche Düsen mit Dampf. Neuerdings treibt Th. Urquhart¹⁾ die Erdölrückstände durch ein einfaches Dampfstrahlgebläse in die Locomotivfeuerung. Derartige Locomotiven sind seit dem J. 1883 auf der Griäsy-Zarizyner Eisenbahn mit russischen Erdöl-

Fig. 462.

rückständen im Betriebe. Der durch Rohr *d* (Fig. 462) zugeführte Dampf treibt das durch Rohr *o* zufließende Oel zerstäubt mit der bei *v* angesaugten Luft in die Fenerung. Das Vorrathsgefäss *B* für Erdöl befindet sich an Stelle des früheren Kohlenraumes zwischen den Wasserbehältern auf dem Tender, so dass im Winter beim Erwärmen des Tenderwassers durch ein Dampfrohr *S* das Erdöl mit erwärmt wird. Ausserdem befindet

sich beim Ablasshahne ein schlangenförmig gebogenes Dampfrohr, damit das Oel warm in das zur Feuerung führende Rohr treten kann, durch welches zur weiteren Erwärmung auch das Rohr *S* geleitet ist.

Bewährt hat sich namentlich die Art der Ausmauerung Fig. 463 und 464, wo die durch die vordere Aschenkastenthür eintretende Luft in dem Kanale *A* stark vorgewärmt wird. Die beiden Rohre *B* gestatten

Fig. 463.

Fig. 464.

der Flamme, auch den Theil der Röhrenplatte unter den Siederohren zu erhitzen. Der Erdölzufluss wird mittels der Spindel *D* geregelt. Es sind bereits 143 Locomotiven mit dieser Feuerung versehen. Die in nachfolgender Tabelle zusammengestellten Betriebsergebnisse zeigen, dass die

1) Portef. éconóm. des Machines 1885 S. 24.

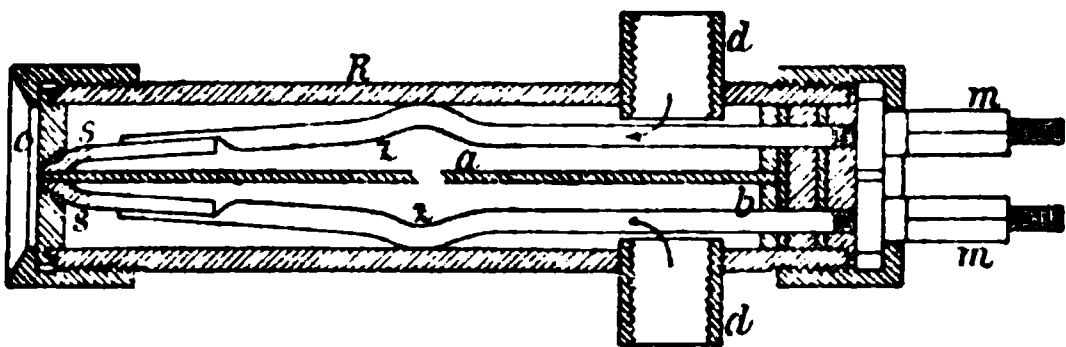
Erdölfeuerung dort weit billiger ist als die mit Erdölrückständen, wovon 1 Tonne nur 20,60 M. kostet, während Kohlen auf 27,20 M. kommen :

Ge- wicht des Zuges	Weg- länge	Brennstoff	Brennstoffverbrauch			Preis des Brennst. für 1 Tonne und 1 Kilom.	Temperatur der Luft
			Ge- samt	Für 1 Kilom.	Für 1 Tonne und 1 Kilom.		
Tonnen	Kilom.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Pf.	
406	524	Anthracit	14 400	27,5	0,067	0,18	} —20° bis —22°
406	524	Steinkohle	17 010	32,5	0,079	0,21	
406	312	Erdöl	4 290	13,8	0,033	0,07	
406	312	Anthracit	5 730	18,4	0,045	0,12	} —7° bis 10°
406	312	Erdöl	3 270	10,5	0,025	0,05	
487	312	Anthracit	5 790	18,6	0,038	0,10	} +15° bis 25°
487	312	Erdöl	2 770	8,9	0,018	0,04	

R. Mallet (1864) empfahl das Erdöl zum Heizen der Schiffskessel. Nach M. Müller¹⁾ ist eine Anzahl Schiffe auf dem Kaspischen See und auf der Wolga mit Erdölfeuerungen versehen. Audenet²⁾ glaubt, dass diese Verwendung der Erdölrückstände auch für die französischen Schiffe auf dem Mittelmeere vortheilhaft sein wird. Ueber im August und September d. J. erfolgreich ausgeführte Versuche auf dem Dampfschiffe Aude der Gesellschaft Fraissinet in Marseille berichtet eingehend J. d'Allest³⁾.

Nach Mittheilung von Rossmässler⁴⁾ in Baku ist auf Dampfbooten, welche das Kaspische Meer befahren, zum Zwecke der Verbrennung von Erdölrückständen unter den Dampfkesseln ein Dampfstrahlapparat im Gebrauche, welcher nach Fig. 465 folgende Einrichtung besitzt: Ein schmiedeeisernes Rohr R (225 Millim. lang, 40 Millim. weit)

Fig. 465.



ist durch eine Scheidewand a der Länge nach in 2 Kammern, eine Dampfkammer und eine Oelkammer, geschieden. Die Zuleitung von Dampf bezieh. Oel in die Kammern erfolgt durch zwei Rohrstutzen d, welche

1) Annal. industr. 1885 S. 282.
2) Génie civ. 6 S. 346.
3) Génie civ. 8 S. 7, 19 u. 36.
4) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885 S. *904.

mit Gewinde zum Anschrauben der Zuleitungsröhren versehen sind. Abgeschlossen sind die beiden Kammern an ihren Enden einerseits durch eine gemeinschaftliche Querwand b , andererseits durch eine in der Mitte geschlitzte Platte c , deren Schlitz durch die oben erwähnte Scheidewand a in 2 Spalten für den Austritt des Dampfes und des Oeles getheilt ist. Die Weite der Spalten ist mittels zweier Schieber s , welche durch mit Gewinde und Muttern m versehene Zugstängelchen z bewegt werden können, zu regeln.

Als Wärmeschutzmittel empfiehlt Th. Müller¹⁾ die Korkformstücke von Grünzweig und Hartmann.

In den Chemnitzer Centralwerkstätten der Sächsischen Staatsbahnen wurden, nach Bergk²⁾, während 4 Monaten Versuche angestellt, indem das Gewicht des in 1 Stunde sich bildenden Niederschlagswassers gemessen wurde, das auf 1 Quadratm. Rohroberfläche entstand, unter möglichst genauer Einhaltung derselben Dampfspannung, welche bei allen Versuchen nahezu gleich 4,5 Atm. war. Das gusseiserne Versuchsrohr hatte 70 Millim. äusseren und 50 Millim. inneren Durchmesser, die Länge war so bemessen, dass die Oberfläche genau 1 Quadratm. war; in dieses an beiden Enden durch Flanschen verschraubte Rohr wurde Kesseldampf durch ein enges Rohr eingeleitet, das vor der Einmündung mit einem Dampfwater-Ableiter in Verbindung stand, um das mitgerissene Wasser aufzunehmen. Das im Versuchsrohre sich bildende Niederschlagswasser wurde am anderen Rohrende nach einem zweiten Topfe geleitet und hierauf durch Wägung gemessen. Zur Feststellung der Dampfspannung diente ein auf das Versuchsrohr aufgesetztes Manometer und zur Beobachtung der Oberflächentemperatur des umhüllten und des nicht umhüllten Rohres benutzte man zwei Thermometer, welche mit ihrer Kugel in einem Abstände von 30 Millim. von der betreffenden Rohroberfläche festgehalten wurden und zur Beseitigung des Einflusses der äusseren Temperatur mit einem hölzernen Gehäuse umgeben waren. Die folgende Tabelle (S. 1319) enthält die Mittelwerthe aus einer grösseren Anzahl Beobachtungen unter nahezu gleichen Verhältnissen:

Das unbekleidete Rohr ergab in der Stunde und für 1 Quadratmeter Rohroberfläche 8,5 Kilogr. Niederschlagswasser. Aus diesen Zahlen kann allerdings noch kein vollständiges Urtheil über den Werth der einzelnen Wärmeschutzmittel gewonnen werden; hierzu bedarf es vielmehr noch der Untersuchung in Bezug auf die Haltedauer. Die gefundenen Niederschlagswassermengen gelten auch nur bei stehendem Dampfe; sie werden sich anders ergeben, wenn der Dampf durch das Rohr strömt, welcher Fall ja der gewöhnliche ist. Diese Verschiedenheit ist bei den vorbeschriebenen Versuchen nicht geprüft worden; jedoch wurde der Einfluss ermittelt, welchen die Verschiedenheit der Rohrdurchmesser auf das Gewicht des condensirten Dampfes äussert und

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885 S. 881.

2) Dingl. polyt. Journ. 256 S. 44.

Art des Wärmeschutzmittels	Dicke der Bekleidungs-schicht	Menge des condensirten Dampfes in der Stunde für 1 Quadratmeter	Oberflächen-temperatur-Unterschied zwischen dem nicht umhüllten und umhüllten Rohr	Kosten für die Bekleidung von 1 Quadratmeter Rohr mit Arbeits-lohn und Unkosten
	Millim.	Kilogramm.	Grad	Mark
Seidenzopf, doppelt, von Thiele und Günther in Magdeburg	20	4,15	43,0	11,57
Wergstrick, darüber geflochtenes Strohseil gewunden	20	4,51	41,0	6,51
Seidenzopf, einfach, darüber Seidenpolster von Thiele und Günther in Magdeburg	26	4,34	44,0	18,53
Schlackenwolle	25	4,67	37,5	3,22
Holzbelag	20	4,83	31,5	6,56
Filzstreife von S. Bergel in Berlin	10	5,03	39,5	2,24
Wergstrick, einfach, von Müller in Chemnitz	13	5,15	35,0	2,96
Kieselguhr-Composition von W. Berkefeld in Celle	12	5,15	29,5	4,34
Aeltere Masse von Grünzweig und Hartmann in Ludwigs-hafen	15	5,23	35,0	4,94
Leroy'sche Masse von Posnansky u. Comp. in Berlin	15	5,56	21,5	3,37
Alte Knoch'sche Masse	42	5,61	27,0	20,22
Masse von Westphal	14	5,67	22,5	2,87
Neue Knoch'sche Masse mit Cocosstrick	23	6,05	32,2	8,20
Desgleichen	22	6,34	24,2	5,88

zwar bei nicht umhülltem Rohre. Es wurde gefunden, dass ein Rohr von 160 Millim. äusserem Durchmesser in der Stunde für 1 Quadratmeter Oberfläche 5,9 Kilogramm. und ein Rohr von 230 Millim. äusserem Durchmesser entsprechend 4,5 Kilogramm. Niederschlagswasser gab, woraus Bergk schliesst, dass sich die Wassermengen nahezu umgekehrt wie die Quadratwurzeln der zugehörigen Rohrdurchmesser verhalten.

Nach J. Ordway¹⁾ wurde gefunden, dass Haarfilz, umbunden mit billigem Packtuch, die wirksamste Umhüllung ergab; dieser reihte sich an Schlackenwolle, welche jedoch 50 Millim. dick aufgetragen und noch mit 25 Millim. dicker Holzlage und 3 Lagen gering werthigem Wolltuch umgeben war; bei weniger starker Umhüllung wirkte Schlackenwolle in viel geringerer Weise. Schwammartige Pappe erwies sich als genügend

1) Engineer 57 S. 391.

gut, dagegen ergab Strohummhüllung, umbunden mit Baumwollenzeug, einen schlechten Erfolg; die gebräuchliche Bekleidung mit Reisspreu. angefeuchtet mit Wasserglas, zeigte sich besser als eine von Strohseilen. Faserige und poröse Materialien wirken hauptsächlich durch ihren grossen Luftinhalt; je loser die betreffenden Stoffe sind, desto geringer ist ihre Wärmeleistungsfähigkeit; so hatte stark gepresste Asbestpappe das schlechteste Ergebniss von allen untersuchten Wärmeschutzmitteln. Von den pulverförmigen Massen, welche in angefeuchtem Zustande als dicker Brei auf die Röhren aufgetragen werden, erwies sich nur Kieselguhr als gutes Schutzmittel; gewöhnlich wird dieselbe mit Haaren gemischt. Bei der Verwendung von Materialien, welche organische Stoffe enthalten, zeigte sich die Anordnung einer dünnen Luftschicht zwischen Umhüllung und Rohrwand als vortheilhaft, indem dadurch das Verkohlen der organischen Fasern verhütet und die Isolirfähigkeit erhöht wurde; es ergab sich dabei, dass die Luftschicht besser wirkt als eine dieselbe ersetzende Umhüllung durch Asbestpappe. Die Umhüllung mit mehreren Lagen verschiedener Schutzmittel ergab keinen besseren Erfolg als diejenige durch einfache Schicht einer guten Masse. Die meisten der untersuchten Schutzmittel veranlassen eine zu starke Belastung der Röhren, so dass die Lagerung derselben mit besonderer Rücksicht hierauf hergestellt werden muss.

Nach Versuchen von J. D. Clark ¹⁾ ergeben verschiedene Wärmeschutzmittel im Mittel folgende Endzahlen, in welchen das Niederschlagswasser im Procentsatze zu der Menge desselben bei dem unbedeckten Rohre angegeben ist.

Masse	Dicke der Bekleidungsschicht	Niederschlagswasser
A. Haacke u. Comp. }	38 Millim.	23.0 Proc.
Eagle No. Cement Company	25 „	26.7 „
F. Leroy u. Comp.	47 „	28.8 „
M. Keenan	41 „	31.0 „
Reid, M'Farlane u. Comp.	30 „	31.7 „
R. Mac Ivor	43 „	34.0 „
Sutcliffe Brothers	44 „	36.7 „
		37.4 „

Heizung und Lüftung.

Als Beispiel einer bewährten Luftheizung führt F. Fischer ²⁾ die in seinem neuen Hause befindliche an. Die Luft tritt bei K (Fig. 466 bis 468) unter der Veranda an der Südwestseite des Hauses ³⁾. Die Bogenöffnung derselben ist mit einem Drahtgitter verschlossen, vor welchem eine dreifache Reihe Wachholdersträucher steht, so dass dadurch schon alle

1) Engineer 57 S. 65.

2) Wagner-Fischer: Handbuch der chem. Technologie S. 1044.

3) Statt dessen hätte sie natürlich auch durch das Fenster Vintreten können.

größeren Verunreinigungen zurückgehalten werden. Bei *Z* befindet sich ein in der Zeichnung nicht angegebener Schieber. — Das von K. Möller in Kupferhammer gelieferte Luftfilter *F*¹⁾ ist 2 Meter breit; die einzelnen Taschen sind 1,5 Meter lang und 0,85 Meter hoch. Bei 20 Taschen ergibt sich somit eine Gesamtfilterfläche von rund 50 Quadratm. Die Anlage ist auf stündlich 5000 Kubikm. Luft berechnet, während die

Fig. 466.

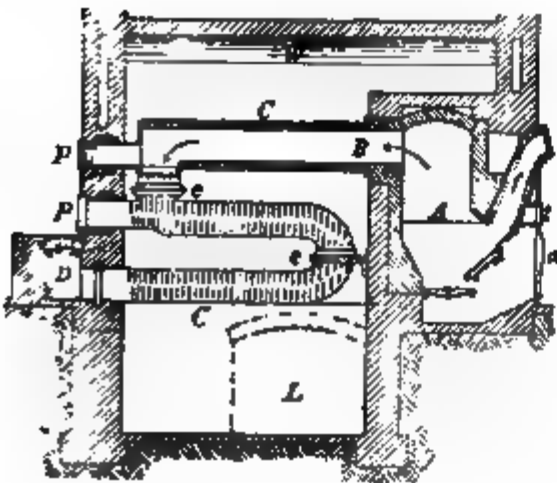
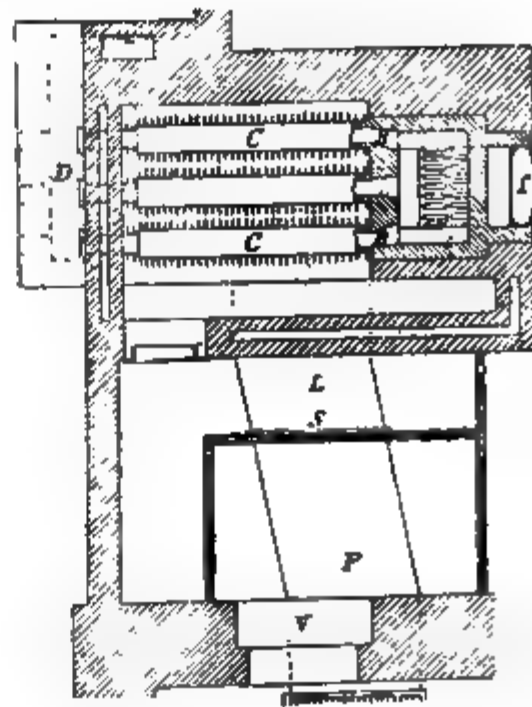


Fig. 467.

Heizung selbst nur 1500 bis 3000 Kubikm. Luft erfordert, so dass das Filter in dieser Hinsicht nicht völlig ausgenutzt wird. Vielleicht mit in Folge dieser ausreichenden Grösse hat sich innerhalb sechs Monaten nicht der geringste störende Einfluss auf die Luftzufuhr bemerkbar gemacht, so dass der Schieber *S* fest verschlossen ist. Das dichte Baumwollgewebe hält Russ und Staub völlig zurück, erfüllt somit seinen Zweck in jeder Weise. Als die ersten kalten Tage eintraten, fanden sich in dem Raume unter dem Filter viele Tausende kleiner Fliegen und Mücken, welche sich aus dem angrenzenden Georgen-Park geflüchtet hatten, durch das Filter aber gehindert wurden, in die Heizkammer zu gelangen, um an den Heizröhren *C* zu versengen und dem entsprechend die Zimmerluft zu verderben. — Die staubfreie Luft tritt durch Kanal *L* in die Heizkammer, erwärmt sich an den Röhren *C* und tritt bei *W* in 6 senk-

Fig. 468.



1) Dingl. polyt. Journ. 254 S. *193.

rechte gemauerte Schächte (ohne Kalkverputz), welche in 6 Zimmern ¹⁾ 2 Meter über dem Boden münden. Von hier entweicht die Luft unmittelbar über dem Fussboden durch 6 Schächte, welche auf dem Hausboden (nicht über Dach) münden. Dieser Umstand trägt wohl, ausser den gut schliessenden Fenstern, dazu bei, dass, trotzdem die Luftzufuhr nur von einer Seite her stattfindet und das Haus in Folge der freien Lage dem Wind und Wetter sehr ausgesetzt ist, sich keinerlei Störung zeigt. — Auch die Wärmevertheilung in den Zimmern ist gut. Obgleich z. B. mein Arbeitszimmer die Ecke des Hauses mit vorspringendem Ausbaue bildet und 5 Fenster hat, beträgt selbst bei Ostwind und — 4° der Temperaturunterschied in Kopfhöhe und am Fussboden nur etwa $0,5^{\circ}$, ein Ergebniss, wie es gleich günstig von keiner anderen Heizung, am wenigsten von der Ofenheizung, erzielt wird und jedenfalls der lebhaften Luftbewegung zu verdanken ist. — Da keine Luftanfeuchtung stattfindet, so sinkt die Feuchtigkeit der Zimmerluft bis auf 20 Proc. und ist trotzdem — oder in Folge dessen — sehr angenehm, so dass ich nicht daran denke, Luftanfeuchtung einzuführen. — Zur Heizung wird ausschliesslich sehr magere Kohle verwendet, so dass keinerlei Russansatz in den Zügen stattfindet. Es ist unbegreiflich, dass noch immer für viele, wenn nicht die meisten derartigen Anlagen, Flammkohlen verwendet werden, welche die Umgebung durch Rauch belästigen und die verschiedensten Betriebsstörungen veranlassen. Die Kohlen werden durch Füllschacht *f* eingeworfen, während Thür *t* nur bei der Reinigung geöffnet wird und Thür *a* die Luftzufuhr regelt. Die im Schachte *A* entwickelten Heizgase treten bei *B* in die mit Reinigungsöffnungen *P* versehenen Rippenheizrohre *C* und entweichen durch Kanal *D* zum Schornstein. Die oberen Rohre *C* sind mit Chamottesteinen ausgesetzt, wodurch eine Ueberhitzung derselben verhütet wird. — Die Ausnutzung der Brennstoffe ist bei einigermaassen verständiger Behandlung gut. Beim Uebertritte vom oberen in das zweite Rohr *C* — von *P* aus mit einem Geissler'schen 1 Meter langen Quecksilberthermometer gemessen — sind die Gase noch 340 bis 380° warm, im Kanale *D* 150 bis 170° , bei 12 bis 15 Proc. Kohlensäure, entsprechend einem Wärmeverluste von nur 8 bis 10 Proc. Der Verlust durch Leitung und Strahlung wird kaum 5 bis 7 Proc. betragen, so dass etwa 85 Proc. des Gesamtbrennwerthes für die Zimmer ausgenutzt werden. Aber selbst die erwähnten 5 bis 7 Proc. sind nicht verloren, dienen vielmehr dazu, das ganze Treppenhaus gleichmässig warm zu erhalten. — Ist die Anlage wie hier nur auf Luftwechsel berechnet, so erfordert diese Einrichtung natürlich erheblich grösseren Wärmebedarf. Die Durchschnittstemperatur in den drei Wintermonaten beträgt in Deutschland 0 bis $+1^{\circ}$. Die Luft muss somit von 0° auf 50° erwärmt werden,

1) Drei Wohnzimmer und darüber (1 Treppe hoch) Arbeitszimmer, 20 Quadratmeter Bibliothek, 30 Quadratm., und Sammlung, 16 Quadratm., zusammen rund 500 Kubikm. Rauminhalt und 16 Fenster. Da diese Räume nur von 2 Personen benutzt werden, so kommen auf den Kopf stündlich etwa 1000 Kubikm. Luft.

beim Umlaufe (Circulation) aber nur von $+ 20^{\circ}$ auf 50° , so dass der Luftwechsel die Wärmeausnutzung auf rund 50 Proc. herabdrückt, immerhin noch ein sehr günstiges Ergebniss. Bei 0° Aussentemperatur und Windstille sind für je 24 Stunden 45 bis 48 Kilogrm. Kohle erforderlich, bei windigem Wetter 60 bis 75 Kilogrm. — Zu berücksichtigen ist noch, dass der Schornsteinzug nicht ganz abgestellt werden darf, da dann ein Austritt von Kohlenoxyd bei e nicht ausgeschlossen ist. — Diese Heizung gibt daher eine reine Luft, gleichmässige, angenehme Wärme bei Tag und Nacht, gute Ausnutzung der Brennstoffe bei bequemer Bedienung, vermeidet jede Störung und Verunreinigung der Zimmer durch Asche, ist daher als die angenehmste, gesündeste und billigste zu bezeichnen.

Die Fortsetzung der Luftuntersuchungen in den Staatslehranstalten Sachsens ergab nach einer Mittheilung von H. Reinhard¹⁾:

Beobachtungsjahr	Temperatur		Kohlensäure in 10 000 Vol.		Relative Feuchtigkeit Proc.	
	Früh	Mittags	Früh	Mittags	Früh	Mittags
bei Luftheizung						
1881	17,8	19,0	8,7	18,4	49,4	51,8
1882	15,8	19,5	9,5	21,5	47,0	51,8
1883	16,9	19,5	8,9	18,8	45,5	48,6
bei Heisswasserheizung						
1881	17,5	20,0	9,8	23,3	40,1	47,2
1882	17,8	19,3	8,9	22,3	43,0	49,3
1883	17,8	19,9	8,7	21,9	41,4	47,7
bei gewöhnlicher Ofenheizung						
1881	14,9	18,5	10,8	26,4	52,7	57,9
1882	15,8	19,0	11,2	28,2	52,4	58,3
1883	17,0	19,1	11,4	22,4	59,4	57,3

Einmal wurden in einer mit Luftheizung versehenen Lehranstalt früh nur 20,0 Proc., Mittags 29,1 Proc. Feuchtigkeit gefunden, bei einer Heisswasserheizung dagegen früh 15,5 und Mittags 26,6 Proc. Wenn daher in dem ersten Berichte 50 Proc. als zulässiges Mindestmaass der Feuchtigkeit der Zimmerluft bezeichnet wird, so würde dieser Forderung die Heisswasserheizung am wenigsten genügen. Trotzdem wird nur der Luftheizung vorgeworfen, dass sie durch grosse Trockenheit der Luft belästigend wirke, Kratzen und Rauheit im Hintermunde veranlasse u. dgl., Vorwürfe, welche auch neuerdings von Erismann²⁾ und Wolffhügel³⁾ wiederholt werden, trotzdem bereits Regnault (1865) für Zimmeröfen, F. Fischer (J. 1880) sowie Fodor⁴⁾ u. A. für

1) Archiv f. Hygiene 1885 S. 183.
2) Pettenkofer und Ziemssen: Handbuch der Hygiene, 2. Theil, 2. Abtheilung S. 57.
3) Eulenberg: Handbuch des öffentlichen Gesundheitswesens, Bd. 2 S. 49.
4) Deutsche Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundheitspfl. 1882 S. 118.

Luftheizungen nachgewiesen hatten, dass derartige Wirkungen lediglich den Produkten der trockenen Destillation zuzuschreiben sind, welche bei mangelhaften Anlagen an den heissen Oberflächen aus den auf denselben abgelagertem Staube entwickelt werden. — Im Allgemeinen besteht die Wirkung trockener Luft bekanntlich darin, dass den von derselben umspülten feuchten Gegenständen durch Verdunstung Wasser und, da bei der Dampfbildung Wärme gebunden wird, auch Wärme entzogen wird. Für diese Gegenstände wirkt sie also einerseits austrocknend, andererseits gleichzeitig abkühlend. Es gilt dies natürlich ebenso von leblosen Gegenständen, wie von lebenden Organismen und auch von dem Menschen. Wie in quantitativer Beziehung, d. h. in welchem Grade, die austrocknende und abkühlende Wirkung eintritt, wird neben der Trockenheit durch die im gegebenen Falle vorhandene Temperatur der Luft und das Maass ihrer Bewegung bedingt. — G. Rohlf's berichtet in seinen Reiseberichten (Kufra, 1881 S. 155), dass die Oase Djofra ein durchaus trockenes Klima habe und dass die hohe Temperatur dieses fast heissesten Theiles der Erde hier, wie überhaupt in der Sahara viel leichter zu ertragen ist als an anderen Orten, wo die grosse Luftfeuchtigkeit die Verdunstung der Haut verhindert. Diese Verdunstung durch die Haut ist allerdings sehr erheblich, da nach Rohlf's¹⁾ in der lybischen Wüste der Mensch täglich 12,5 Liter Wasser bedarf, um die dadurch verloren gegangene Feuchtigkeit zu ersetzen. In entsprechender Weise erträgt man in Südastralien leicht 32 bis 38° im Schatten. Das gleiche wird aus den Niederungen an der pacifischen Seite des Isthmus von Tehuantepec, Mexiko, berichtet²⁾. — Von den der gemässigten Zone angehörenden Gegenden zeichnet sich durch Trockenheit der Luft die ligurische Küste aus, namentlich die Umgebung von Genua. Nach Hann ist hier die Feuchtigkeit sehr häufig unter 20 Proc., sie sinkt sogar oft auf 8 bis 9 Proc. In gleicher Weise zeichnen sich Savona, Porto Maurizio, San Remo und andere klimatische Winterkurorte der Mittelmeerländer durch trockene Luft aus. Nach Lasius (Warm-luftheizung mit natürlicher Feuerung) beträgt der Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Davos ebenfalls häufig nur 25 Proc. Auch Kairo und die Hochebene von Karoo in Südafrika³⁾ haben durchweg trockene Luft, ebenso Ostsibirien⁴⁾. — Es wird somit allgemein, in den Tropen sowohl, wie in

1) Rohlf's: Drei Monate in der lybischen Wüste S. 6.

2) Hann: Klimatologie 1883, S. 358 u. 445.

3) Ein dort lebender deutscher Arzt schreibt darüber (vgl. Hann: Klimatologie, S. 622): Kälte sowohl, wie Hitze werden in dieser trockenen Luft viel weniger empfindlich gefühlt als in feuchteren Klimaten. Man hat beständig trockene Kleider und trockene Füsse. Besonders auffallend ist der günstige Einfluss, welchen Karoo auf schwindsüchtige Europäer ausübt. Zu Hause als hoffnungslos aufgegebene Kranke erholen sich hier vollständig und gewinnen ein blühendes Aussehen.

4) Nach F. Müller (Unter Tungusen und Jakuten, Leipzig 1882 S. 268) sagt das sehr trockene Klima Ostsibiriens der Gesundheit sehr zu. Lungenkranke sind in Sibirien unbekannt; dorthin kommende Lungenkranke finden häufig Heilung, mindestens Liuderung ihrer Leiden.

der gemässigten und kalten Zone — vorausgesetzt, dass die Luft ruhig oder nur wenig bewegt ist, — durch Trockenheit derselben das Wohlbefinden gesteigert, die Lust an körperlicher und geistiger Thätigkeit gefördert. Unter den Krankheiten, für welche trockene Luft theils verhütend, theils heilend wirkt, werden besonders Brustkrankheiten hervorgehoben. Dagegen hemmt feuchte Luft die Abdunstung von der Oberfläche des Körpers und damit die Entwärmung desselben, das Wärme-gleichgewicht ist gestört und in Folge dessen auch die Leistungsfähigkeit des Menschen wesentlich vermindert. Keinesfalls kann also trockene Luft die Ursache der zuweilen vorkommenden unangenehmen Erscheinungen bei Luftheizungen sein; vielmehr sind diese in mangelhafter Einrichtung oder Wartung des betreffenden Heizkörpers zu suchen (vgl. S. 1322).

Die Hauber'sche Luftheizung im Münchener Polytechnikum ist völlig verfehlt ¹⁾.

Die Heizungs- und Lüftungs-Anlagen, welche von der Actien-Gesellschaft Schäffer und Walcker in Berlin für das neue Gebäude der technischen Hochschule in Berlin-Charlottenburg sowie für das Chemische Laboratorium dieser Anstalt ausgeführt wurden, finden sich kurz beschrieben ²⁾; eingehendere Angaben enthält das von Hausding herausgegebene Buch: „Die Heizungs-, Ventilations- und Trockenanlagen u. s. w. der Actien-Gesellschaft Schäffer und Walcker in Berlin“. Die Erwärmung des neuen Hauses der technischen Hochschule, des grössten Gebäudes Deutschlands, erfolgt durch Dampf- bezieh. Dampf- und Luftheizung und zwar werden die einzelnen Räume mit Ausnahme des grossen Treppenhauses lediglich durch Zuführung vorgewärmter Luft und innerhalb derselben aufgestellte Dampfkessel, die Hallen und der Haupteintrittsraum durch in dem Fussboden liegende und mit Gittern abgedeckte Rippenrohre erwärmt. Die Lüftung wird in künstlicher Weise dadurch erreicht, dass die Zuluft durch Bläser im Sommer unmittelbar, im Winter nach einer Vorwärmung auf 15° den einzelnen Räumen zugeführt wird; die Abluft wird unmittelbar aufwärts über Dach geleitet. Das Kesselhaus liegt ausserhalb des Gebäudes und enthält 5 Dampfkessel von je 70 Quadratm. Heizfläche und 3 Atm. Betriebsdruck für die Heizungsanlage, 2 Kessel von je 35 Quadratm. Heizfläche und 5 Atm. Betriebsdruck. In einem besonderen Maschinenhause sind 2 Bläser von je 80 000 Kubikm. stündlicher Leistung bei einer Pressung des erzeugten Luftstromes von 50 Millim. Wassersäule und eine 30- bis 40pferdige liegende Dampfmaschine zum Betriebe der Bläser aufgestellt. In einer im Sockelgeschosse des Hauptgebäudes angebrachten Ventilkammer erfolgt die Vertheilung der vom Kesselhause unterirdisch zugeführten Hauptdampfleitung für die Heizkammerleitung und für die Stränge der einzelnen Heizsysteme. — Es sind im Ganzen 12 Heiz-

1) Deutsche Bauzeit. 1885 S. 484.

2) Deutsche Bauzeit. 1884 S. 547.

kammern im Sockelgeschosse angeordnet, in welchen die Lufterwärmung durch Rippenröhren erfolgt. Die Luftentnahme findet am Maschinen-
 hause statt, welches hinter der Rückseite des Gebäudes in dem dort angelegten Parke errichtet ist. Zwei Bläser von 2,1 Meter Durchmesser, welche bis 275 Umdrehungen in der Minute machen, saugen die frische Luft durch engmaschige Drahtsiebe an und pressen sie durch einen unterirdischen Kanal in den in der kurzen Hauptachse des Gebäudes angeordneten Hauptkanal. Aus diesem wendet sich die Hälfte der Luft nach rechts, die andere Hälfte nach links, um theils und je nach Stellung von Regelungs- und Mischklappen durch die 6 grösseren Heizkammern, oder unmittelbar durch die Mischkammern nach den Haupt-Luftvertheilungskanälen zu gelangen. In diesen Heizkammern erfolgt, wie erwähnt, die Vorwärmung der Frischluft; hinter denselben wird je nach Bedürfniss eine Mischung erwärmter und kalter Luft eingeleitet. Diese Mischluft durchzieht rechts und links im Sockelgeschosse angebrachte Kanäle, aus welchen lothrechte Schlote die Luft in die einzelnen Räume führen. Zur Befeuchtung der Zuluft sind zwischen den Heizröhren der 6 Heizkammern Dampfbrausen angebracht. Von den erwähnten weiteren 6 Heizkammern dienen 4 für die Erwärmung des grossen Treppenhauses, 2 für diejenige der Aula, welche durch Dampföfen sowie durch Dampflluftheizung erwärmt wird. Die in den Zimmern aufgestellten Heizkörper sind gusseiserne Rippenregister, welche mit Vorsetzern aus Eisenblech versehen sind; letztere lassen unten die Zimmerluft zu den Heizkörpern treten, welche sich erwärmt und oben wieder ausströmt. Die Umlaufheizung kann durch eine obere Stellklappe behufs Regelung der Wärmeabgabe des Heizkörpers gehemmt werden; über dieser Klappe befindet sich die Ausströmung der durch die erwähnten lothrechten Schächte zugeführten, auf 15° vorgewärmten Frischluft. Dieselbe wird für gewöhnlich durch Mischung mit der erwärmten Umlaufluft des Raumes mit mässig hoher Temperatur in die Zimmer strömen und kann bei fast geschlossener Ofenklappe wesentlich zur Abkühlung der Räume beitragen. Für die Luftabführung aus den Zimmern dienen über Dach gehende Schlote, welche in gebräuchlicher Weise mit zwei regelbaren Ausmündungen in den Zimmern versehen sind. Die Erwärmung der Gänge erfolgt durch Einführung vorgewärmter Luft und durch besondere Heizkörper. — Als Sammelstelle der Regelungsvorrichtungen ist die erwähnte Ventilkammer gewählt, in welcher auch die nothwendigen Messinstrumente, Anzeiger für die Wärme hervorragender Räume, sowie für die Feuchtigkeit der Luft angebracht sind. Der zu beheizende Raum des Gebäudes beträgt rund 260 000 Kubikm., die stündlich zuzuführende Luftmenge 160 000 Kubikm.; der Wärmearaufwand durch Abkühlung sowie Erwärmung der Zuluft ist berechnet zu 3 824 000 W.-E. Die Kosten der ganzen Anlage, natürlich abgesehen von den baulichen Anordnungen, betragen 385 000 Mark. Während des verflossenen Winters war die Anlage zum ersten Male in richtigem Betriebe, hat aber wenig befriedigt; namentlich liess die Gleichmässigkeit der Erwärmung der verschiedenen

Räume viel zu wünschen übrig und machte sich beim Einlassen des Dampfes in die Heizkörper ein sehr störendes starkes Knattern bemerkbar. — Die Erwärmung des Chemischen Laboratoriums dieser Hochschule erfolgt durch Dampfheizung, die Lüftung durch Einführen frischer Luft mittels eines Bläfers sowie durch Entfernen der Abluft mittels zweier Sauger. Diese Maschinen haben nebst der dazu erforderlichen Betriebsdampfmaschine im Keller bezieh. Erdgeschosse des Mittelbaues Aufstellung gefunden; dortselbst befindet sich auch der Ausgangspunkt aller Dampfleitungen, der Sammelpunkt der Niederschlagswasser- und Lüftungsleitungen und sind auch dort die Mess- und Ueberwachungsinstrumente aufgestellt. Der Lüftungsbedarf für alle Räume beträgt stündlich 32 000 Kubikm., die Berechnung des Wärmebedarfes hat rund 800 000 W.-E. ergeben. Die frische Luft wird an der Rückseite des Gebäudes entnommen und durch einen Kanal dem Bläser zugeführt, welcher die Luft rechts und links in je eine Heizkammer zur Vorwärmung auf 15° treibt; gleichzeitig erfolgt eine Befeuchtung der Luft. Nach Bedarf kann dann eine Mischung der vorgewärmten Luft mit kalter eingeleitet werden. Diese Mischluft bezieh. die vorgewärmte Zuluft wird im Keller in Kanälen durch das ganze Gebäude geleitet; aus diesen führen lothrechte Schächte nach den einzelnen Räumen, wo dieselben 1,8 bis 2 Meter über dem Fussboden münden. Die Abluft wird durch lothrechte Schlote abwärts in einen gleichfalls im Kellergeschosse angeordneten Umfangskanal geleitet, welcher mit 2 Kanälen gegen den Mittelbau führt, woselbst die erwähnten Sauger aufgestellt sind. Dieselben saugen die Abluft auf dem beschriebenen Wege an und blasen sie in zwei mit Windkappen versehene Schlote von 25 Meter Höhe. Ausser den Abluftkanälen sind noch zahlreiche Absaugerohre von den Digestoren, Sandbädern u. s. w. vorhanden. Zur Erwärmung der Räume sind in denselben gusseiserne Rippenkasten aufgestellt, welche mit Vorsetzern aus Gusseisen und Eisenblech versehen sind. Der zur Heizung und zum Betriebe der Dampfmaschine erforderliche Dampf wird von dem oben erwähnten Kesselhause durch ein unterirdisch verlegtes Hauptrohr zugeführt. Die Abzweigung der Rohrleitungen für die Heizung der Räume und der Heizkammern erfolgt von zwei Dampfvertheilern. Der gesammte zu heizende und zu lüftende Rauminhalt beläuft sich auf 26 000 Kubikm.; die Kosten der Anlage, abgesehen von den baulichen Anordnungen, betragen rund 100 000 Mark.

Eine grosse Anzahl sonstiger Heizungs- und Lüftungsanlagen ist beschrieben ¹⁾.

L. Crusius ²⁾ beschreibt die Verwendung von Abdampf zum Heizen von Fabrikräumen.

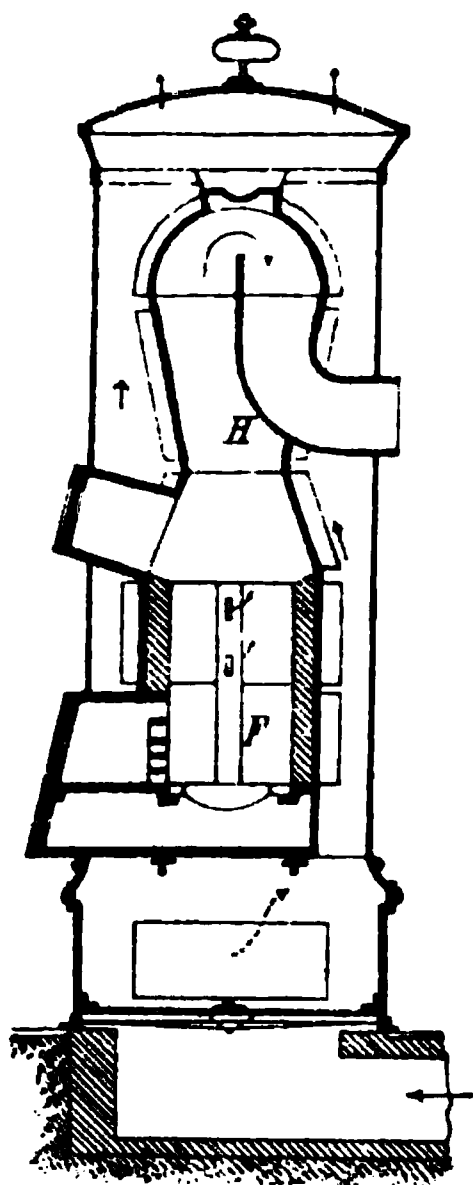
E. Sturm in Würzburg hat in einer gemeinverständlichen Druckschrift: „Der gegenwärtige Stand der Heizfrage, insbesondere für Schulen,

1) Dingl. polyt. Journ. Bd. 255 bis 258.

2) Gesundheitsingen. 1885 S. *662.

Kirchen, öffentliche und Privatgebäude“ die verschiedenen Heizungsarten nach ihren Vorzügen und Nachtheilen, sowie nach ihrer vortheilhaftesten Anwendung zu kennzeichnen versucht und theilt hierbei am Schlusse seiner Darstellung mehrere Formen seiner Mantelöfen mit. Fig. 469 stellt eine dieser verschiedenen Constructionen dar, welche sich nur unwesentlich von einander unterscheiden. — Der cylindrische Feuerraum

Fig. 469.



F enthält einen Planrost und einen lothrecht gestellten Gitterrost, die Einfüllung des Brennmaterials, als welches Steinkohlen, Holz, Torf, Braunkohlen verwendet werden können, geschieht durch einen Füllhals. Die Chamottefütterung des Feuerraumes ist mit engen gusseisernen Luftkanälen durchzogen, welche mit Oeffnungen versehen sind, so dass Luft aus dem Aschenraume in die Kanäle zieht, sich in diesen erhitzt und dann zu den Flammen gelangt; hierdurch kann allerdings eine geringe Verbesserung der Verbrennung sowie eine theilweise Rauchverzehrung eintreten. Der auf den Feuerraum gesetzte Heizkörper *H* ist birnförmig gestaltet, wenn frische Aussenluft durch den Ofen behufs gleichzeitig mit der Heizung erfolgender Lüftung geleitet wird. Beim Leiten der Zimmerluft durch den Ofen bildet Sturm den Heizkörper cylindrisch. In beiden Fällen ist dieser wie auch der Feuerraum mit Aussenrippen versehen. Der den eigentlichen Ofen umgebende Mantel verhütet die lästige Wärmestrahlung. Durch den Raum zwischen dem Mantel und dem Innenofen kann je nach der Aufstellung frische Luft

oder die Zimmerluft selbst geleitet werden, welche dann durch die durchbrochene Ofendecke wieder austritt. — Sturm legt ganz richtig grossen Werth auf ein entsprechendes Verhältniss zwischen Mantelweite und Heizflächengrösse, damit die durch den Ofen geleitete Luft nicht bei zu engen Durchgangsquerschnitten überhitzt wird; das richtige Verhältniss ist der Erfahrung gemäss ermittelt. Sturm will auch den beschriebenen Innenofen zur Sammelheizung verwenden, indem dann eine der nothwendigen Heizfläche entsprechende grössere Zahl der Oefen in einer Heizkammer neben einander aufgestellt werden; wegen der durch die grössere Zahl einzelner Feuerungen bedingten umständlicheren Bedienung wird jedoch eine solche Anordnung der Aufstellung eines einzigen Luftheizungssofens kaum vorzuziehen sein.

Eine grosse Anzahl verschiedener Stubenöfen ist patentirt, auf welche jedoch verwiesen werden muss.

Gasheizung. A. Aschmann in Berlin (*D. R. P. Nr. 32 570) will bei Gasheizöfen dadurch eine höhere Heizkraft erzielen, dass er

das Gas in einem Argandbrenner unter Zuführung vorgewärmter Luft verbrennt. (Die Vorwärmung von Luft und Gas ist hier völlig zwecklos, die Verwendung des Argandbrenners wegen der möglichen Russbildung bedenklich, mehr noch die Einführung der Verbrennungsprodukte in den zu heizenden Raum.)

Fr. Siemens in Dresden (D. R. P. Nr. 33 304) verwendet als Regenerativleuchtgasofen für Zimmerheizung einen 1,5 Meter hohen und 0,5 Meter weiten Metallcylinder, in welchem auf einer Seite in einem kaminartigen Ausschnitte *k* (Fig. 470 bis 472) eine stark leuchtende Flamme brennt. Die Verbrennungsprodukte werden durch

Fig. 470.

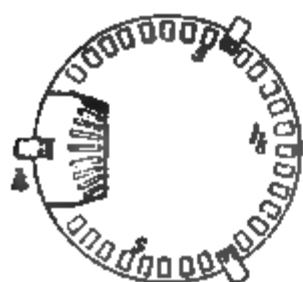
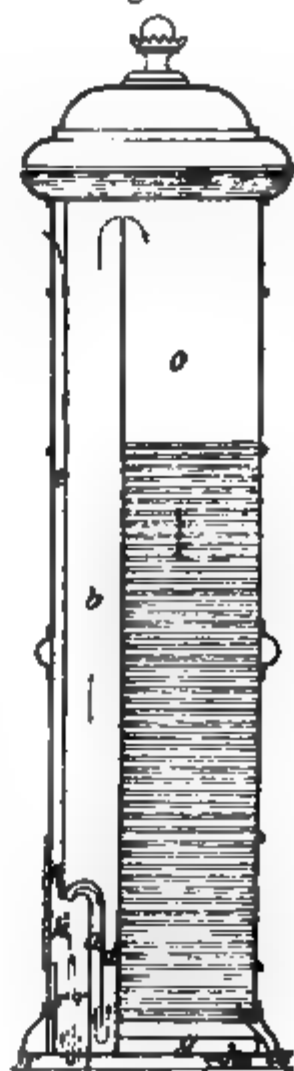


Fig. 471.



Fig. 472.



den Kanal *a* nach unten geführt, dann wieder durch Kanäle *d* und *b* in die Höhe, um oben in den inneren Ofenraum *o* einzutreten. Dieser ist mit einem losen, viel Oberfläche haltenden Materiale, am besten Glaswolle, gefüllt, durch welche die oben eingeführten Verbrennungsprodukte, von oben nach unten hindurchstreichend, ihre noch übrige Wärme abgeben. Die Verbrennungsprodukte entweichen unten abgekühlt durch Oeffnungen *s* am Rande des Ofenmantels in das zu heizende Zimmer, können aber auch durch Rohre nach aussen geführt werden. Der senkrechte, oben und unten offene Kanal *e* dient zur Luftbewegung. Oben auf dem Ofen ist noch ein Wasserbehälter *w* angebracht, in welchem je nach Bedürfniss warmes Wasser erzeugt oder verdampft wird, um feuchte Luft und Wärme im Zimmer zu verbreiten. — Siemens meint, die Zugverhältnisse des Ofens seien eigenthümliche, aber zweckentsprechende. Die eigentliche Esse, welche allen Zug erzeuge, sei der Kanal *b*. Derselbe veranlasse, dass die kalte Brennluft durch einen Kanal *r* von unten in den Kamin *k* eintrete, um nach erfolgter Verbrennung wieder nach unten durch den Kanal *a* und aufwärts durch *d* in die eigentliche Esse *b* zu streichen. Die Hauptwärme der Verbrennungsprodukte werde im Kanale *a* abgegeben, um grösstentheils auf die von unten durch Kanal *r* in den Kamin eintretende Brennluft übertragen zu werden. In Folge dessen werde die Verbrennung eine sehr vollkommene und sparsame, während

die Flamme eine hohe Hitze und ein kräftiges Licht gleich dem der Regenerativbrenner entwickele. Die durch die Esse *b* abgeführten Verbrennungsprodukte hätten demnach ihre Hauptwärme bereits an die zur Verbrennung im Kamine *k* zugeführte Luft abgegeben; es sei aber noch genug Hitze darin enthalten, um nicht nur den nöthigen Zug zu erzeugen, sondern um auch noch dem entgegenwirkenden Auftriebe der verhältnissmässig kalten Verbrennungsprodukte im Ofenkörper selbst das Gleichgewicht zu halten oder vielmehr zu überwinden. Die in der Esse *b* enthaltene Wärme diene auch noch dazu, die bereits beschriebene Luftbewegung im Kanale *e* zu erzeugen, in Folge dessen ein warmer Luftstrom unmittelbar ins Zimmer geführt werde. — Dieser Ofen müsse deshalb sehr ökonomisch arbeiten, weil die Verbrennung nach dem Regenerativprincipe eingerichtet, möglichst vollkommen und die Temperatur der Flamme eine sehr hohe sei. Die Wärmeausnutzung geschehe in doppelter Weise, einmal durch Ausstrahlung und dann durch Berührung. Die Verbrennungsprodukte würden derartig abgekühlt, dass der in derselben enthaltene Wasserdampf und mit demselben die Schwefligsäure und ein kleiner Theil der Kohlensäure u. s. w. verdichtet werden können. Das gebildete Schwefelsäure und Kohlensäure haltige Wasser werde in einem unten im Ofenkörper angebrachten Gefässe *g* gesammelt und müsste, wenn es nicht überlaufen soll, von Zeit zu Zeit mittels des Hahnes *h* abgelassen werden. — Nach fernerem Angaben ¹⁾ wird die durch diesen Ofen gebräuchliche Uebertragung der Hitze an Blech oder Thonwände behufs Erwärmung der vorbeistreichenden Zimmerluft, also eine Luftheizung, so viel wie möglich zu vermeiden gesucht. Nicht nur, dass bei einer solchen Gasofenluftheizung die organischen Staubtheile der Luft anbrennen und letztere verschlechtern, die Lungen werden auch gezwungen hochoerwärmte Luft zu athmen, während der Körper Wärme an die erst durch die Luft zu heizenden Zimmerwände ausstrahlt, das gerade Gegentheil desjenigen Zustandes, der an einem frischen Frühlingstage im wärmenden Sonnenscheine unser Wohlbefinden und unsere Arbeitslust hebt. Wir haben in der leuchtenden Flamme ein Mittel die Wärme durch Strahlen zu übertragen ohne die uns umgebende Luft zu heizen; daher ist es von Grund aus falsch, entleuchtete Flammen zur Zimmerheizung verwenden zu wollen; vielmehr muss man durch Zuführung heisser Luft zur Flamme die Lichtintensität derselben steigern, denn damit steigt ihr Wärmestrahlungsvermögen. Nachdem man diesen Theil der Wärme vorweg unmittelbar den Wänden und umgebenden Objekten zugeführt hat, wirkt die Ausnutzung des noch in den Verbrennungsprodukten zurückbleibenden Theiles auf gewöhnlichem Wege weniger schädlich, weil weniger intensiv und daher weniger zu übertragen ist. (Diese Angaben muss Ref. bestreiten, da strahlende Wärme wohl kaum eine so gleichmässige Erwärmung des Zimmers ermöglicht, als die ohne jede Strahlung wirkende Luftheizung (S. 1322). Dass ferner

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1885 S. 808.

irgendwie nennenswerthe Mengen Kohlensäure mit dem gebildeten Wasser entfernt werden, ist undenkbar. Sonderbar erscheint es ferner, dass hier aus den Gasen Wasser abgeschieden werden soll, während durch eine Wasserschale auf dem Ofen wieder für Luftanfeuchtung gesorgt wird.)

Die Neuerungen an Gasheizöfen, welche von Rob. Kutscher in Leipzig (*D. R. P. Nr. 23 333 u. 27 132) angegeben wurden, bezwecken, die Wärme der Verbrennungsprodukte durch Anordnung grosser Heizflächen möglichst auszunutzen; letztere sind durch einen über dem Brenner liegenden Röhrenrost und geneigte Röhren gebildet.

Der Gasofen von F. L. Herrmann¹⁾ in Wien (*D. R. P. Nr. 22 594) besteht aus einem oder mehreren Cylindern, in welchen die Brenner angeordnet sind, und aus einem oder mehreren Cylindern, welche von den Verbrennungsprodukten durchzogen werden. Diese Röhren sind lothrecht zwischen zwei Sammelkästen angebracht, so dass die Verbrennungsgase zuerst in den erstgenannten Röhren aufwärts nach dem oberen Kasten steigen, aus diesem abwärts durch die anderen Röhren nach dem unteren Kasten ziehen, auf welchem Wege ein Niederschlagen des in den Verbrennungsprodukten enthaltenen Wasserdampfes und der Schwefligsäure stattfinden soll. Es ist deshalb angegeben, dass der Ofen keinen Abzug nach einem Schornsteine braucht; die niedergeschlagene Flüssigkeit soll sich im unteren Kasten sammeln und aus diesem in ein untergestelltes Gefäss abfliessen. Abgesehen davon, dass die in dem Niederschlage enthaltene Schwefelsäure die Ofenröhren, namentlich wenn sie aus Schmiedeisen hergestellt sind, angreift (vgl. J. 1883. 1284), und vorausgesetzt, dass sämtliche Schwefligsäure sich verflüssigt, wird doch sämtliche in den Verbrennungsprodukten enthaltene Kohlensäure in das zu heizende Zimmer gelangen, was, wenn auch die Kohlensäure in den hier sich entwickelnden Mengen nicht gerade gesundheitsgefährlich ist, jedenfalls vom hygienischen Standpunkte aus zu vermeiden ist. Hierzu kommt noch, dass die Verbrennung des Leuchtgases kaum eine vollständige sein wird, so dass auch durch die unverbrannten Gase eine Verunreinigung der Zimmerluft eintreten muss. Somit sind Gasöfen, welche nicht mit einem Schornsteine verbunden sind, für Wohnräume nicht zu empfehlen und dürften höchstens zur Heizung von Vorplätzen, Treppenhäusern, Lagerräumen u. dgl. verwendet werden.

Eine vollkommene Verbrennung und damit eine hohe Nutzwirkung, wenn die nothwendigen Heizflächen angeordnet sind, kann nur erreicht werden, wenn bei der Verbrennung weder Luftmangel, noch Luftüberschuss herrscht. Um dies zu erreichen, lässt J. G. Wobbe in Troppau, wie in Fig. 473 (S. 1332) verdeutlicht ist²⁾, die Flammen seiner Heizbrenner

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 256 S. *534.

2) Vgl. J. G. Wobbe: Die Verwendung des Gases zum Kochen, Heizen und in der Industrie. Mit 56 Abbildungen bewährter Apparate u. s. w. Preis 3 M. (Selbstverlag.)

in die etwas ausgebogene Mündung *c* je eines Rohres von 50 Millim. Weite derart hineinbrennen, dass die Flamme die innere Rohrwandung bestreicht, so dass keine Luft neben der Flamme vorbei in das Rohr gelangen kann, sondern die Luft erst durch die Flammen ziehen muss; dieser Luftzug wird aber durch eine in das nach dem Schornsteine führende Abzugsrohr eingeschaltete Drosselklappe *d* geregelt, indem dieselbe so eingestellt ist, dass die Flamme gerade noch in das Rohr hineingezogen wird. Die Heizröhren sind bogenförmig und stehen entweder in einem Kreise oder, wenn der Heizapparat in Kaminform angeordnet wird, in einer Reihe neben einander. Im ersteren Falle brennen die Flammen in die inneren Enden der Röhren, die äusseren Schenkel sind tiefer geführt und münden in einen ringförmigen Sammelkasten *f*, an welchen das Abzugsrohr sich anschliesst. Die Zimmerluft wird durch mehrere trichterförmige Blechringe *e* gegen die Heizröhren geleitet und

Fig. 473.

Fig. 474.

verhindern diese Ringe, dass die bereits erwärmte Luft an den Rohrwandungen weiter vorbeistreicht. Das sich bildende Niederschlagswasser fliesst aus dem Ringe *f* ab. Wobbe gibt an, dass 1 Kubikmeter verbranntes Steinkohlengas 44 Liter Niederschlagswasser ergibt und die Heizgase mit 26° in den Schornstein ziehen, wobei jeder Brenner mit 95 Liter Gasverbrauch brannte und die Temperatur des Zimmers 18° betrug. Diese Anordnung ist insofern nicht vortheilhaft, als ein gut ziehender Schornstein erforderlich ist und die Mündung *c* leicht überhitzt wird.

Der Gasofen von See (Fig. 474) besteht aus gusseisernen, mit Rippen versehenen Heizröhren, in deren unterster das Brennerrohr angebracht ist. Um letzteres zum Nachsehen leicht aus dem Ofen herausnehmen zu können, ist dasselbe mittels hohler Gelenke und einer pendelartig zurückschwingbaren Verbindungsröhre mit dem festliegenden Gasleitungsrohre verbunden. Die Rippen des untersten Rohres tauchen zum Theile in ein mit Wasser gefülltes Gefäss, um eine Verdunstung behufs

Anfeuchtung der sich an den Heizröhren erwärmenden Raumluft zu erzeugen. Der Ofen kann mit beliebig gestalteter Verkleidung umgeben werden. In der Quelle ist angeführt, dass aus Versuchen sich die Temperatur der abziehenden Verbrennungsgase zu 35 bis 40° ergeben habe und 250 Liter Gas in der Stunde genügen sollen, um im Winter ein Zimmer von 80 Kubikm. Inhalt auf einer Temperatur von 18° zu erhalten.

Zündstoffe und Flammenschutz.

Nach B. v. Schenk in Heidelberg (D. R. P. Nr. 33 234) wird zur Herstellung einer Reibmasse für sogen. schwedische Zündhölzchen ein Gemisch von Thonerde, Silicatschlacke und Kobaltoxydul bei etwa 1200° mit oder ohne Zusatz gemahlener Steinkohle geglüht.

Bei der Herstellung von Zündhölzern mit Rhodanverbindungen will H. Schwarz in Graz (D. R. P. Nr. 33 192) jetzt statt Antimonpentalsulfid Bleiglanz verwenden.

Maschinen zum Ein- und Auslegen der Zündhölzer in die Tunkrohrahmen wurden von P. Nilsson in Göteborg (*D. R. P. Nr. 29 708), — G. Sebold in Durlach (*D. R. P. Nr. 32 896), — H. Kappler in Karlsruhe (*D. R. P. Nr. 30 413) angegeben.

Um nach G. Heller in Prag (*D. R. P. Nr. 33 091) das leichte Abspringen der Zündmasse zu verhindern, sind die Zündhölzer mit ebenen oder gekrümmten Haftflächen für die Zündmasse, welche gegen die Achse des Zündholzes geneigt sind, versehen.

Nach Carl Schmidt in Nieder-Schönhausen (D. R. P. Nr. 34 020) wird eine Mischung von 100 Th. flüssigem Collodium, 1 bis 10 Th. Magnesiumstaub und 3 Th. chlorsaurem Baryum oder chlorsaurem Strontium auf glatte Flächen gegossen. Die nach dem Verdunsten des Aethers verbleibenden dünnen Blättchen werden entweder unmittelbar als Leuchtkörper verwendet, oder zuvor gemahlen. Das hierdurch erhaltene Pulver wird in Formen gepresst und für bengalische Flammen und Leuchtkugeln benutzt.

Zur Herstellung einer Zinkfackel wird nach J. Dax in Köln (D. R. P. Nr. 33 749) eine Zinkblechröhre, die an ihrem einen Ende eine Handhabe oder Spitze besitzt, mit einem Leuchtsatze angefüllt, welcher im Wesentlichen aus 3 Th. Schwefel, 12 Th. Kalisalpeter, 1 Th. Schwefelantimon, 2 Th. Realgar und 1 Th. Feilspähnen aus metallischem Zink besteht. Auf der Zinkblechröhre sitzt eine verschiebbare Tropfschale, während das anzusteckende Ende der Röhre einen Schutzdeckel trägt. Beim Verbrennen des Leuchtsatzes wird die Zinkröhre mitverbrannt, wodurch der Lichteffect erhöht wird. (Die grossen Arsenmengen sind mindestens bedenklich.)

Bei der in Fig. 475 (S. 1334) dargestellten Magnesiumlampe von O. Ney in Berlin (Oesterr.-U. P. Kl. 4 v. 4. Oktober 1885) sollen die beim Verbrennen von Magnesiumband entwickelten Magnesianebel durch eine mechanisch bewirkte Absaugung der Luft entfernt und gleichzeitig durch

das erfolgende Zuströmen frischer Luft die Verbrennung des Magnesiums befördert werden. Man erreicht dies dadurch, dass ein Schraubengebläse *S* o. dgl. in Thätigkeit versetzt wird und einen die Dämpfe mit fort-reissenden Luftstrom in dem Kanale *K* erzeugt, welcher kurz über dem brennenden Magnesium mündet. Das Gebläse *S* wird mittels eines Schneckengetriebes durch ein Uhrwerk in Thätigkeit gesetzt. Das Magnesiumband *m*, welches durch das Mundstück *B* in den Brennraum geführt wird, setzt bei der Verbrennung an der Ausgangsöffnung von *B* bedeutende Mengen Magnesiarrückstände ab; auch hängen dem brennenden Magnesium stets grössere oder geringere Mengen dieser Asche noch an. Um dies zu vermeiden, schiebt der vom Uhrwerke der Lampe bewegte zweiarmige Hebel *H* den Abstreifer *A* und den Schieber *V* in ihren Führungen abwechselnd vor, wobei die an *B* anhaftenden Massen abgestossen und der in den Trichter *T* herabhängende Aschenstreifen *m* zerbrochen wird. Der Abstreifer *A* (Fig. 476 und 477) besteht aus dem in einem Rohre geführten Metallstabe *c*, welcher einerseits in einer Gabel

Fig. 475.

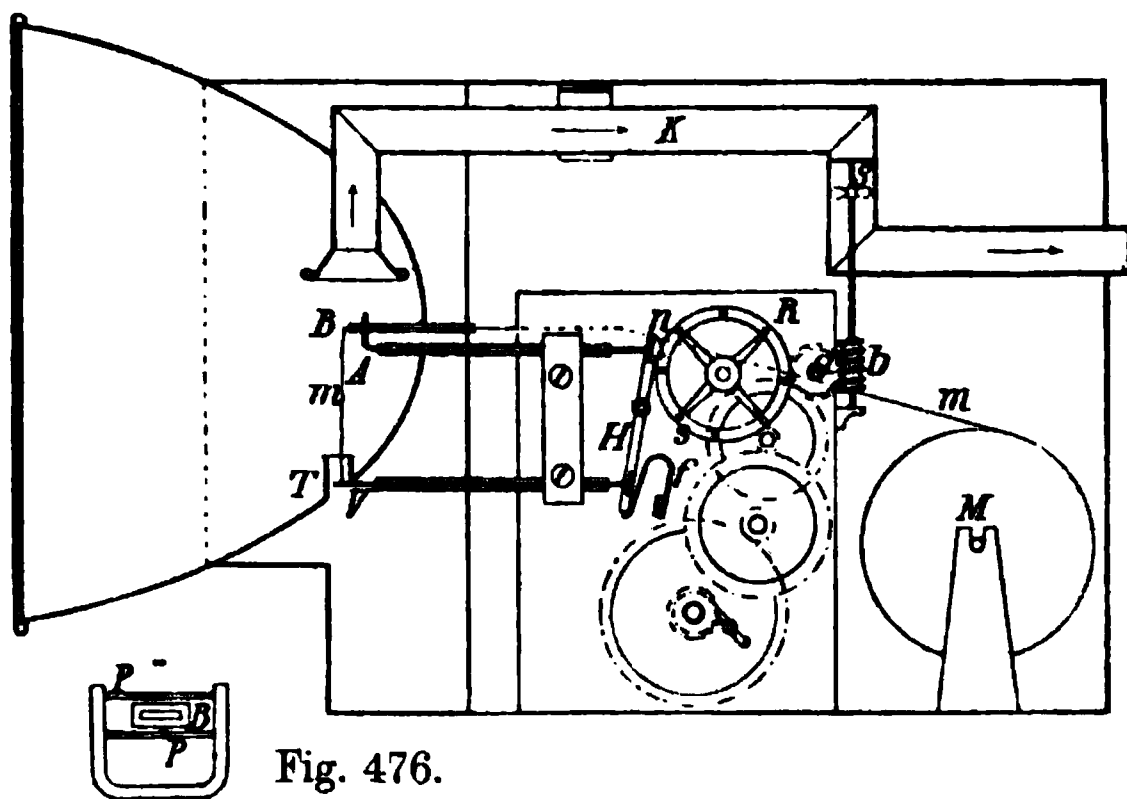


Fig. 476.

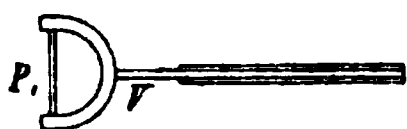


Fig. 478.



Fig. 477.

endigt, über deren gebogene Enden zwei Platindrähte *P* so gespannt sind, dass sie das Brennermundstück *B* oben und unten streifen. Der Schieber *V* (Fig. 478) besteht aus einem gleich *A* gestalteten und gelagerten Metallstücke, dessen gerades, gabelförmiges Ende einen Platindraht *P*₁ trägt und sich in einem Schlitz im Trichter *T* frei bewegt. Die beiden anderen Enden von *A* und *V* sind an dem Hebel *H* beweglich befestigt. Die vorstehenden Stifte *s* des Rades *R* drücken zeitweilig gegen die Nase *n* des Hebels *H* und setzen diesen so in Bewegung. Nach dem

Vorübergehen je eines Stiftes s an n führt die Feder f den Hebel H und somit auch A und V in ihre Anfangslage zurück und das gleiche Spiel wiederholt sich. — Das auf der Rolle M befindliche Magnesiumband wird durch das Uhrwerk nachgezogen und dem Brenner B zugeführt.

Aus Veranlassung wiederholter in den Russfabriken des badi-schen Schwarzwaldes vorgekommener Explosionen hat C. Engler¹⁾ bezüglich Versuche ausgeführt, welche ergaben, dass Staub von Russ oder Holzkohle keine Zündung durch Gasflamme oder Inductionsfunken überträgt, geschweige denn eine Explosion veranlasst. Dagegen zeigte Mehl kräftige Entflammung (vgl. J. 1881), besser noch Colophonium-pulver, somit Stoffe, welche beim Erhitzen brennbare Gase entwickeln. — Da eine rasch sich fortpflanzende, bis zur Explosion sich steigernde Entflammung in den Russöfen auch noch durch gleichzeitige Vermischung von Kohlen- bezieh. Russtheilchen und brennbaren Gasen mit Luft veranlasst sein konnte, wurde auch eine Versuchsreihe über das Verhalten solcher Mischungen gegenüber dem zündenden Inductionsfunken ausgeführt:

Luft mit 12,3 Proc. Leuchtgas und Kohlenstaub gab Explosion						
„	„	10,2	„	„	„	desgl.
„	„	9	„	„	„	desgl.
„	„	8	„	„	„	desgl.
„	„	7	„	„	„	gab rasche Zündung durch die ganze Masse
„	„	5,6	„	„	„	desgl.
„	„	3,5	„	„	„	desgl.
„	„	2,4	„	„	„	gab keine Zündung.

Luft mit 7,5 Vol.-Proc. Karlsruher Leuchtgas gab keine Zündung mehr. Somit zeigt Luft, welche so wenig Leuchtgas enthält, dass sie für sich allein nicht entflammen kann, noch rasche, ja sogar explosions-artige Wirkungen, wenn in dem Gasgemische zugleich feiner Holzkohlenstaub enthalten ist. Auch ein Gemisch von 2,5 Vol.-Proc. Sumpfgas mit Luft und Holzkohlenstaub zeigte noch Zündung durch die ganze Masse, also schwache Explosion, während eine Luftmischung mit 3 bis 4 Proc. Sumpfgas allein gar keine und erst mit 5,5 bis 6 Proc. schwache Explosionserscheinung zeigt²⁾.

In den letzten 5 Jahren sind zahlreiche Fabrikgebäude des östlichen Theiles Nordamerikas mit selbstthätigen Feuerlöschapparaten ausgerüstet worden, bestehend in unter den Decken der einzelnen Stockwerke gezogenen Röhrennetzen, welche mit Strahlköpfen versehen sind; letztere öffnen sich selbstthätig unter Einwirkung der Hitze eines in der Nähe entstehenden Feuers und lassen einen Spritzregen gegen die gefährdete Stelle austreten. Für diese Strahlköpfe sind mehrere Constructionen angegeben worden, bei welchen im Allgemeinen der durch aussergewöhnliche Temperatur sich lösende Verschluss durch eine auf-

1) Chem. Industrie 1885 S. 171.

2) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 140; 257 S. *220.

gelöthete Metallkappe oder durch ein Ventil gebildet ist, das entgegen dem Wasserdrucke auf seinem Sitze durch angelöthete Druckstücke gehalten wird. In beiden Fällen schmilzt die Löthverbindung bei einer Temperatur von 65 bis 70° und gibt den Wasserdurchfluss frei. Auf Veranlassung der verschiedenen Feuerversicherungs-Gesellschaften Neu-Englands hat nun C. J. H. Woodbury¹⁾ in Boston, Mass., ausgedehnte Versuche mit verschiedenen Arten solcher Feuerlöschapparate gemacht mitgetheilt. Die Versuche erstreckten sich auf die Wirksamkeit der Apparate bei verschiedenem Wasserdrucke, auf die Festigkeit der Löthverbindung, die Temperatur, bei welcher dieselbe schmilzt, auf den Verbrauch und die Vertheilung des Wassers. Aus den Mittheilungen ist weiter zu entnehmen, dass diese Feuerlöschapparate bei einer grösseren Zahl ausgebrochener Schadenfeuer im Stande waren, dasselbe zu löschen, allerdings nur dann, wenn das Feuer im Entstehen begriffen war. Gegen einen sich rasch über einige Stockwerke ausbreitenden Brand erwies sich natürlich der erzielte Spritzregen wirkungslos.

Vendt und Herard²⁾ wollen Holz mit einer Lösung von 12 Th. Alaun, 2,5 Th. Natriumhyposulfit, 5 Th. Borax, 10 Th. schwefelsaurem Kalium und 70,5 Th. Wasser tränken, um dasselbe unentflammbar zu machen. Gewebe u. dgl. sollen getränkt werden mit einer Lösung von 8 Th. Chlorammonium, 2,25 Th. Natriumhyposulfit, 10 Th. schwefelsaurem Ammonium, 4,5 Th. Borax und 75,25 Th. Wasser.

T. v. Trotha in Gänsefurth (Oesterr. P. Kl. 61 v. 5. Septbr. 1884) will in das zum Feuerlöschen bestimmte Wasser Patronen werfen, welche in gesonderten Abtheilungen 12 Th. Natronalaun und 3 Th. schwefligsaures Natrium enthalten.

Die neuerdings vielfach angepriesenen Feuerlöschgranaten sollen meist gewaltige Mengen von Gasen entwickeln, welche Zimmerbrände u. dgl. löschen. E. Geissler³⁾ hat nun bei Untersuchung von 3 Sorten Granaten folgende Zusammensetzungen gefunden.

Hayward's Original-Feuer-Lösch-Hand-Granate. Eine kugelige Flasche aus schwach grünem Glase, welche sammt Inhalt 1120 Gramm wiegt; das Gewicht des Inhaltes, welcher eine gelbliche, schwach trübe Flüssigkeit darstellt, beträgt 750 Gramm. Die Flüssigkeit ist eine wässrige Lösung, welche 15,7 Proc. Chlorcalcium und 5,6 Proc. Chlormagnesium neben den gewöhnlichen Verunreinigungen dieser Salze enthält.

Harden's Feuerlösch-Granate. Eine nicht ganz kugelige Flasche von blauem Glase. Gesamtgewicht 900 Gramm. Der 555 Gramm schwere Inhalt, eine gelbliche, schwach trübe Flüssigkeit, ist eine wässrige Lösung von 19,46 Proc. Chlornatrium und 8,88 Proc. Chlorammonium. (Von Branddirektor Kayser in Essen am 12. August

1) Engineering 39 S. 20.

2) Génie civ. 6 S. 227.

3) Pharm. Centralh. 1885 S. 447.

1885 mit diesen Löschgranaten ausgeführte Versuche ergaben nach dem Feuerwehrmann, dass dieselben fast gar keine Wirkung besitzen.)

Schönberg's Feuertodt (Feuerlöschflasche). Eine kugelige Flasche von halbweissem Glase mit Gesammtgewicht von 700 Gramm. Die schwach trübe, fast farblose, 440 Gramm wiegende Flüssigkeit enthält 1,66 Proc. Soda und 6,43 Proc. Kochsalz.

Von nennenswerthen Gasentwickelungen kann also keine Rede sein, so dass die Wirkung dieser Granaten nur gering ist (vgl. J. 1882. 1136). Einzig zu loben ist das elegante Aussehen der Granaten, dieses aber lassen sich die „Erfinder“ in einer Weise bezahlen, dass man wohl von Schwindelpreisen sprechen kann. Es kosten nämlich das Dutzend der Granaten 46 Mark, das Dutzend der Löschflaschen 20 Mark, während die betreffenden Salze kaum ebenso viel Pfennig werth sind. Die als „Cyanit“, als einzig wahre feuerfeste angepriesene Anstrichmasse ist lediglich rohes Wasserglas.

Elektricität.

G. Steinle in Wiesbaden (*D. R. P. Nr. 30 294) empfiehlt Licht in Elektricität umzusetzen durch die Construction galvanischer Elemente, bei welchen durch die chemische Verbindung von Säuren mit Silber und Chlor, Brom oder Jod Elektricität entwickelt wird und die gebildeten Silbersalze wiederum durch die chemische Wirkung des Lichtes reducirt werden. (Wenig aussichtsvoll.)

In der thermoelektrischen Säule von Clamond¹⁾ werden die Elemente jetzt aus Eisen- oder Nickelplättchen und Stäbchen aus einer Antimon-Zink-Legirung gebildet. Nach E. Becquerel's Untersuchungen ist diese Legirung am wirksamsten, wenn sie nach den Aequivalentzahlen der beiden Metalle hergestellt wird, und da kleine Abweichungen von diesem Verhältnisse grosse Wirkungsverluste im Gefolge haben, so wird die Legirung nach einem methodischen Verfahren ebenso genau wie stets gleichmässig hergestellt. Die grösste elektromotorische Kraft ($\frac{1}{10}$ Volt bei Elementen aus Eisen und Legirung, $\frac{1}{8}$ Volt bei Elementen aus Nickel und Legirung) ist bei der Schmelztemperatur vorhanden.

Rayleigh²⁾ berechnet das Verhältniss der Nutzleistung der in der Thermosäule übergeführten Wärme zu der in einer vollkommenen Maschine 1 : 300; also viel geringer als bei der Dampfmaschine und dynamischen Maschine, sodass sie dieselben nicht wohl ersetzen kann.

O. C. D. Ross³⁾ construirt elektrische Batterien für Hausbeleuchtung.

1) Compt. rend. 100 S. 15.

2) Phil. Mag. 20 S. 361.

3) Engineering 40 S. 545; Dingl. polyt. Journ. 259 S. *359.

E. Vohwinkel¹⁾ beschreibt sehr bequeme constante Elemente mit Chromat und Permanganat.

Zur Beseitigung der sich im Bunsen'schen Elemente entwickelnden Dämpfe von Salpetrigsäure hat Rühmkorff im J. 1869 den Zusatz von Kaliumbichromat zur Salpetersäure vorgeschlagen. A. d'Arsonval im J. 1880 den Zusatz von Harnstoff. Anstatt des letzteren, zwar sehr wirksamen, aber wenig praktischen Mittels, empfiehlt d'Arsonval jetzt²⁾ die Benutzung des Sauerstoffes, der nichts kostet, während andere Depolarisationsmittel in den constanten Elementen es gerade sind, welche die Depolarisation theuer machen. Man soll nämlich die Salpetersäure, welche die Kohle umgibt, durch eine Lösung von Kupferchlorid in Salzsäure versetzen; die Kupferlösung zerlegt sich, das Kupfer schlägt sich auf der Kohle nieder, aber nur für einen Augenblick, weil es sich bei Gegenwart von Salzsäure und Luft fast augenblicklich wieder löst. Diese Lösung lässt sich noch dadurch beschleunigen, dass man die Oberfläche der Kohlenplatte vergrößert, oder dass man ein wenig Luft in die poröse Zelle einführt.

Die elektrischen Accumulatoren wurden eingehend von St. Schenek und St. Farbaký³⁾ untersucht.

D. Tommasi⁴⁾ lässt zur Heizung der Eisenbahnwagen mittels Elektrizität eine Achse des Packwagens eine Dynamomaschine treiben und leitet deren Strom dem ganzen Zuge entlang mit Abzweigung von dünneren Drähten nach und durch jeden Fusswärmer.

J. S. Selion⁵⁾ beschreibt elektrische Heizapparate (vgl. J. 1883. 1298).

H. de Montessus in Lyon (*D. R. P. Nr. 28 221) macht den Vorschlag mittels Elektrizität Wasser zu zerlegen und mit dem gebildeten Knallgas Dampfkessel zu heizen. (Ein unsinnigerer Vorschlag ist kaum denkbar.)

Versuche von H. Jahn⁶⁾ ergeben, dass auch in Elektrolyten die gesammte Stromarbeit in Wärme verwandelt wird, wenn der Strom ausser der Ueberwindung des Leitungswiderstandes keine Arbeit leistet, dass ferner nahezu der ganze Theil der Stromarbeit, welcher keine Wärme liefert, zu chemischen Arbeitsleistungen verwendet wird und dass somit das Wärmeäquivalent dieser Arbeitsleistung mit der Bildungswärme des entsprechenden Elektrolyten fast genau zusammenfällt.

Zur Herstellung von Aluminium will H. de Grouilliers in Springe (*D. R. P. Nr. 34 407) Chloraluminium unter Druck elektrolytisch zerlegen. (Der Vorschlag ist anscheinend lediglich am Schreibtisch ausgearbeitet.)

1) Dingl. polyt. Journ. 255 S. 431; 256 S. 23.

2) Compt. rend. 100 S. 1167.

3) Dingl. polyt. Journ. 257 S. 357.

4) Annal. industr. 1885 S. 194.

5) Scientif. Americ. Suppl. 1885 S. *8193.

6) Annal. der Physik 25 S. 49 u. 525.

E. Lenet¹⁾ behauptet, dass aus einer Chlornatrium haltigen Aluminiumsulfatlösung ein Strom von 6 Volts und 4 Ampères metallisches Aluminium niederschlägt. (Mindestens sehr unwahrscheinlich vgl. J. 1884. 159 u. 1319.)

Nach A. D. Ancel und J. M. A. Thiollier in Paris (Engl. P. 1883 Nr. 942) geschieht die Gewinnung von Metallen mittels Elektricität, wobei das Erz selber als lösliche Elektrode dient. Das mit Graphit gemischte Erz wird um die aus Retortenkoks bestehende Elektrode gepackt und das Ganze innerhalb eines durchlochten Gefässes in die elektrolytische Flüssigkeit getaucht.

Das Königliche Hüttenamt in Friedrichshütte (D. R. P. Nr. 33589) will den bei der Entsilberung des Werkbleies mittels Zink fallenden Zinkschaum, welcher aus etwa 90 Proc. Blei, 8 bis 10 Proc. Zink und 0,5 bis 2 Proc. Silber besteht, dadurch zur weiteren Verarbeitung durch Abtreiben geeignet machen, dass derselbe in fein gekörntem Zustande auf dem mit Bleiblech hergestellten Boden eines Holzgefässes ausgebreitet wird. Das Gefäss wird alsdann mit dem aus Zinkvitriollösung bestehenden Elektrolyt so weit wie nöthig angefüllt und dem Zinkschaum als Kathode ein wagerechtes Zinkblech in geeigneter Entfernung gegenüber gehängt. Verbindet man nun dieses Zinkblech mit dem negativen und das unten liegende Bleiblech mit dem positiven Pole einer hinreichend starken Elektricitätsquelle, so schlägt sich durch die Einwirkung des elektrischen Stromes auf der Kathode Zink nieder und aus dem Zinkschaum wird eine entsprechende Menge Zink gelöst, so dass die Lösung annähernd ihre Concentration bewahrt. Diese Umsetzung geht so lange vor sich, bis ein so grosser Theil aus dem Schaum entfernt ist, dass der Rest, etwa die Hälfte des ursprünglichen Gehaltes, durch das Uebermaass des Bleies umhüllt und dadurch vor der Auflösung geschützt ist. In diesem Augenblicke wird die Arbeit unterbrochen; der Zinkschaum wird herausgenommen, ausgewaschen und getrocknet und darauf einem Saigerprocesse unterworfen. Durch das Saigern scheidet sich das Blei in einen von Zink hinreichend befreiten, leicht schmelzbaren Theil, welcher vertrieben wird, und in einen an Zink reichen Theil, der seine feinkörnige Beschaffenheit bewahrt; letzterer, dessen Zusammensetzung der des ursprünglichen Zinkschaumes annähernd gleich ist, wird von neuem genau demselben Verfahren unterworfen, d. h. er wird elektrolytisch von einem Theile seines Zinkes befreit und wiederum gesaigert. — Durch das Saigern erhält man wieder Reichblei, welches ebenfalls zum Treibprocesse gelangt, und feinkörnigen, unverändert gebliebenen Zinkschaum, welcher wieder elektrolytisch entzinkt wird. In dieser Weise wechseln Elektrolyse und Saigerung fortwährend mit einander ab, wobei jedesmal die erstere einen Theil des Zinkes, die letztere einen Theil des Bleies und Silbers in verwendbarer Form liefert, während der Rest der drei Metalle wesentlich unver-

1) Iron 26 Nr. 657.

ändert bleibt und derselben Behandlung wieder unterworfen wird (vgl. S. 171).

W. Peukert ¹⁾ suchte festzustellen, in welchem Verhältnisse sich bei verschiedenen Glühlampen die zu deren Speisung angewendete Energie in Licht und in Wärme umsetzt. Abgesehen von sonstigen Umständen wird ja eine Lampe um so ökonomischer sein, ein je grösserer Theil der Energie in ihr zur Erzeugung von Licht verwendet wird.

Glühlampe von	Spannung Volt	Stromstärke Ampère	100 Stromarbeit zerfällt in		1 Normalkerze in 1 Stunde verbraucht Kilogramm- Calorien
			Wärme- arbeit	Licht- arbeit	
Siemens . .	98	0,554	74	26	1,393
Edison . . .	93,6	0,963	66	34	1,58
Swan	76	2,552	72	28	1,549
Bernstein . .	84	3,934	48	52	1,635

Der hohe Procentsatz (52) für Licht bei der Bernstein'schen Lampe mag wohl seinen Grund darin haben, dass bei den Versuchen mit dieser Lampe bedeutendere Wärmeverluste nicht ausgeschlossen waren, sowie überhaupt die hier angeführten, auf die Lichtentwicklung entfallenden Procente der Stromarbeit nur als oberste Grenze anzusehen sind und genauere als die hier beschriebenen Versuche noch geringere Werthe liefern dürften. — W. Siemens ²⁾ bestreitet diese Angabe für die Lampe von Siemens. — Für die heute von der Firma Siemens und Halske erzeugten Glühlampentypen gibt die nachstehende Tabelle I die Lichtstärke *N* in Normalkerzen, die Normalspannung *V* in Volt, die Stromstärke *A* in Ampère und den Widerstand *W* in Ohm:

	IV	I	II	II	IV	IV	IV	IV	VI	VI	VI	VIII	X
<i>N</i> =	5	8	10	10	16	16	16	16	25	25	25	35	50
<i>V</i> =	25	50	100	65	120	100	65	50	120	100	65	100	100
<i>A</i> =	0,77	0,55	0,39	0,54	0,50	0,53	0,77	1,06	0,75	0,77	1,17	1,12	1,50
<i>W</i> =	32,7	90,9	256	120	240	189	84,4	47,2	160	130	55,5	89,3	66,6

Eine grosse Anzahl von Einrichtungen für elektrische Beleuchtung sind beschrieben ³⁾.

1) Centralbl. f. Elektrotechn. 1885 S. 364.
2) Elektrotechn. Zeitschrift 1885 S. 433.
3) Dingl. polyt. Journ. Bd. 255 bis 258.

Autoren-Register.

- Abel, F., Stahl 9.
— Erdöl 1253.
Acme Tanning Comp., Leder 1178.
Adair, A. W., Phosphat 266.
Adams, M. A., Milch 892.
Adler, V., Cyanverbindungen 446.
Aitken, H., Koks 1217.
Alavoine, Gas 1273.
Albert, E., Photographie 1067.
Alexanderson, Papier 1046.
Alfieri, Kesselstein 943.
Allen, A. H., Nitrometer 414.
Allest, J. d', Erdöl 1317.
Amiaux, Nitrocolle 284.
Ammann, P., Biertreber 837.
Amthor, C., Caramel 884.
Ancel, Metall 1339.
Anderlini, F., Destillationsapparat 389.
Anderson, A. W., Bleiweiss 320.
— Wasser 940.
Andés, L. E., Holz 1199.
Andouard, Zuckeranalyse 761.
André, G., Sprengstoffe 283.
Andreae, Gypslöslichkeit 230.
Andrée, S. A., Hydropyrometer 368.
Anschütz, R., Luftbad 384.
Arndt, A. M., Mineralmühle 607.
Arnhardt, A., Holz 1200.
Arnold, C., Stickstoff 399. 922.
— Pergament 1045.
Arnoldi, H., Festigkeit 943.
Arnould, E., Gas 1280.
Arrol, W., Ammoniak 227.
Arschbutt, L., Fett 1116.
Arsonval, A. d', Elektrizität 1338.
Arthur, W., Eisen 34.
Arzberger, Lampe 1257.
Aschemann, A., Ofen 1328.
Association Agricultural, Kalibestimmung 235.
— Phosphorsäure 274.
Atwood, Eisen 53.
Aubert, L., Saccharose 764.
Aubin, E., Phosphate 274.
Aubry, L., Hefe 785.
— Malz 822.
— Keimungsenergie 807.
Audenet, Erdöl 1317.
Audouy, A., Fett 1096.
Auer, C. v., Licht 1292.
Augustin, A., Ofen 604.
Austen, P. T., Wasser 940.
Auwers, R., Pseudocumenol 481.
Bach, C., Blei 141.
Bachmeyer, W., Filtrirapparat 367.
Badia, G., Kupfer 120.
Badische Anilin- und Sodafabrik, Thallin 481.
— Methylviolett 509. 512.
— Indigo 528.
Bärle, v., Wasser 946.
Bailey, Zinnlager 171.
Baker, F. R., Lampe 1254.
Balanche, S., Chrombeize 997.
Balke, Malz 821. 822.
Ballabene, B., Sprengmittel 283.
Balland, Mehl 642. 644.
Ballo, M., Wein 794.
— Wäsche 963.
— Kohlensäure 418.
Bamberger, E., Orthodiketon 474.
— Chrysen 487.
Bandel, R. v., Eis 949.
Bankloh, F., Streichmasse 49.
Barbet, Rüben 680.
Bardy, Leder 1179.
Barnes, J., Titanbeize 997.
Baroulier, Eisenstein 3.
— Knochen 1079.
Barth, H., Wein 793.
Barth, M., Honig 909.
Bartoli, A., Erdöl 1248.
Bartolli, Stahl 201.
Barton, Ch., Lampe 1258.
Barton, J. B., Korkteppich 1140.

- Batho, W. F., Basisches Futter 81.
 Bauer, A., Stahlcomposition 189.
 — Bronze 190.
 Bauer, Th., Koks 1219.
 Baumgärtner, S., Kühlapparat 845.
 Baumhauer, E. H. v., Thermoregulator 373.
 Bauschinger, J., Eisensäulen 76.
 Bay, H. de, Erdöl 1315.
 Bayer, K. J., Thonerde 308.
 Beasley, J., Birnfutter 76.
 Beauduin, Raffinose 741.
 Beaugey, Golderze 161.
 Bechaux, L., Spiritus 879.
 Bechstein, B., Maische 870. 872.
 Becker, A., Marmor 300.
 — Wasser 933.
 Becker, F., Schwefligsaure Thonerde 307. 688.
 — Gerbstoff 1165.
 Becker, H., Marmor 638.
 Beckurts, H., Natriumbicarbonat 239.
 — Arsen 324.
 — Kaffee 907.
 Becquerel, Elektrizität 1337.
 Behr, A., Zellstoff 1083.
 — Malzbereitung 819.
 Behrend, G., Malz 819.
 Beilby, G. T., Paraffin 1240.
 — Wärmemessung 369.
 Beins, J. F., Kohlensäure 331.
 Belohoubek, A., Gerste 802.
 — Malz 824.
 Bender, C. B., Colchicin 453.
 — Duboisin 454. 455.
 Benecke, F., Kornrade 640.
 Benedikt, R., Morin 495.
 — Resorcinblau 524.
 — Glycerin 1103.
 Benoist, L., Küpe 1010.
 Benrath, H. B., Glasmosaik 568.
 Bensemann, R., Fett 1090.
 Benzon, W., Milch 889.
 Bercht, F. E., Schwefligsäure 694.
 Berendes, Milch 889.
 Beretz, L., Wasser 948.
 Bergk, Wasser 946.
 — Wärme 1318.
 Berglund, E., Chlor 260.
 — Brom 261.
 Bergmann, Zucker 693.
 Berkel, A. v., Holz 1194.
 Berlin-Anhaltische Maschinenfabrik, Gas 1266.
 Berliner, Th., Leim 1079.
 — Kerze 1247.
 Bernbeck, Apomorphin 449.
 Bernthsen, A., Juglon 454.
 Bernthsen, A., Chinolin 478.
 — Methylenblau 512.
 Bersch, J., Liqueur 883.
 Berthelot, Sprengstoffe 295.
 — Brennwerth 354.
 — Dünger 1183.
 Bertrand, V., Glasofen 577.
 Bertschinger, A., Bier 853.
 Bevan, E. J., Kohlehydrat 396.
 Beyer und Kegel, Farbstoff 548.
 Biard, Raffinose 739.
 Biel, J., Kefyr 900.
 Biggart, J. W., Zucker 742.
 Billington, Legirung 187.
 Biltz, Bicarbonat 239.
 Bindschedler u. Busch, Fluoresciren-
 des Resorcinblau 524.
 Binsfeld, P., Leuchtgas 422.
 Bischof, C., Thon 581. 590.
 Bizio, Fett 1096.
 Blackburn, D., Papier 1046.
 Blair, A., Holzessig 438.
 Blake, W. P., Zinnerz 171.
 Blank, J., Würzekühlapparat 844.
 Blath, F., Gas 1274.
 Blattner, G., Ammoniak 224.
 Blaufuss-Weiss, Spiritus 880.
 Blecher, Kupolofen 35.
 Blochmann, B., Gas 1267.
 Blömeke, Galmei 166.
 Blount, B., Pyrite 205.
 Bloxam, Ch. L., Mangan 18.
 Blümcke, A., Kohlensäure 334.
 — Thermostat 371.
 — Ziegelsteine 591.
 Blüthgen, V., Glasmalerei 582.
 Blum, E., Ammoniak 224. 226.
 Blum, L., Eisen 10.
 Blyth, H. G., Bleiweiss 321.
 Bodenbender, Zucker 691. 696.
 — Invertzucker 741. 744.
 Bodmer, R., Milchwasser 765.
 Böhme, E. P., Cementprobe 609. 628.
 — Rammapparat 613.
 — Kalk 634.
 — Steine 638.
 — Ziegelsteine 591.
 — Thonrohre 595.
 Börnstein, E., Glycerin 1104.
 Börrigter, B. J., Aether 436.
 Bötsch, C., Beize 983.
 Bogusky, J., Aluminium 102.
 Bohlig, E., Kali 235.
 — Filtration 694.
 — Wasser 946.
 Bold, H., Teigknetmaschine 644.
 Bolzano, Schneidmaschine 680.
 — Diffuseur 682.

- Bolze, H., Stachelwalzwerk 600.
Bongartz, J., Phosphorsäure 276.
Borgmann, R., Wein 795.
Bornemisza, G., Kohle 1212.
Bornträger, H., Gloverthurm 212.
— Schwefelsäure 216.
Booth, J. C., Graphittiegel 638.
Booth, W. T., Färben 973.
Bossard, E., Rübe 754.
— Futter 919.
— Stickstoff 921.
— Amidosäuren 929.
Bosse, R., Puzzolancement 22. 632.
Bouchardat, G., Citronenöl 459.
Boulton, S. B., Holz 1194.
Bourdon, Lampe 1255.
Bourdon, K., Titrirapparat 345.
Bourquelot, E., Gährung 792.
Boutmy, Ch., Puddeln 53.
Bouzon, Seife 1131.
Bower, A. S., Eisen 201.
— Brenner 1286.
Bower, G., Lampe 1287.
Brackelsberg, A., Schlacke 24.
Bräutigam, Dochtputzer 1260.
Braithwaite, J. O., Wismuthsalze 175.
Brand, A., Stahl 41.
Brand, Scheidung 690.
Brandenburger C., Gas 1263.
Brandes, Grobsalz 231.
Brandt, Ch., Druckerei 1017.
Brasse, L., Diastase 812.
Braun, W., Kupfer 114.
Braune, C., Rüben 675. 676.
Braunschweig'sche Maschinenbauanstalt, Knochen 1081.
Breithaupt, Th. A., Aetherische Oele 457.
Bretfeld, v., Rübenbau 674.
Breuer, O., Druck 1019. 1020.
Breyer, W., Wasser 939.
Briegleb, Formmaschine 49.
Briem, H., Spiritus 874.
Brinck, H., Kohlensäure 332.
Brink, L., Panzerplatten 74.
Brochocki, Th. v., Chlorgas 259.
Brockhoff, F. C., Bleisuperoxyd 320.
Brökelmann, Lampe 1226.
Broncs, B., Sprengstoff 283.
Brooke, L., Winderwärmungsapparat 25.
Brown, F., Kalium 234.
Brown, H. T., Stärke 660.
Bruckner, B., Rübenwerth 679.
Brunfaut, J., Glas 582.
Brunnemann, C., Phosphorsäure 23.
— Stickstoff 922.
Brunner, H., Amidoalizarin 551.
Brunner, H., Phosphate 270.
— Farbstoff 528.
Brunton, D. W., Kupfer 101.
Brustlein, A., Eisen 85.
Brustlein, H. A., Giesstrichter 41.
Buchka, K., Brasilin 494.
Buchner, E., Gährung 792.
Buchner, G., Anstrich 1137.
— Eisen 10.
— Chlorat 260.
Büchner, H., Malz 821.
Büsgen, Gährungspilz 793.
Büttner, W., Knochen 1077.
Buffet, J., Erdöl 1314.
Buisine, A., Fett 1097.
Bunge, G., Fleisch 902.
Bunsen, R. W., Gasabsorption 423.
Bunte, H., Ammoniaksalze 228.
Burckhardt, Zucker 702.
Burgess, E. C., Erdöl 1315.
Burkhard, G., Invertzucker 746.
— Alkalitätsbestimmung 757.
Burrell, Erdöl 1313.
Cabanis, Ch., Gerste 813.
Cahen, M., Calciumphosphat 270.
Callum, H. Mc., Fett 1083.
Canaval, Gold 155.
Cannizzaro, S., Santonin 455.
Carey, E., Ammoniak 222.
— Soda 237.
Carnot, Ad., Stahl 87.
Carter, O. C. S., Fett 1096.
Carty, Mc., Gas 1275.
Casali, Gerbstoff 1165.
Casamajor, C., Raffinerieklärsel 705.
Casperson, C. A., Giesstrichter 49.
Cassel, H. R., Gold 160.
Castaing, A., Cocaïn 453.
Cazeneuve, Stickoxydul 264.
— Zucker 765.
— Wein 779.
Cech, J., Robertschlamm 702.
Cerny, J., Wasser 946.
Cerveny, O., Rüben 678.
Chabrand, Cement 633.
Chailly, F., Leder 1178.
Chaligny, Holz 1195.
Chamberland, Wasser 939.
Chambers, A. M., Koks 1217.
Chancel, G., Schwefelkohlenstoff 222.
— Alkohol 436.
Charles, Weinfälschung 800.
Chastaing, Pilocarpin 455.
Chemische Fabrik (vorm. Hoffmann u. Schötensack), Essig 442.
— Carbanilid 475.
— Salicylsäure 491.

- Chemische Fabrik (vorm. E. Schering),
Flammenmischung 101.
— Chinaldinmonosulfosäure 536.
Chevefy, Festigkeit 963.
Chiappe, Weinfärbemittel 800.
Childs, E., Casein 1149.
Chittenden, R. H., Palmitin 1236.
Chludsky, Wolle 959.
Christy, S. B., Quecksilberwerk 165.
Chrzasczewsky, K., Alkoholpolarisation 729.
Chuard, E., Alizarin 551.
Ciamician, G., Pyridin 455.
Cizek, J., Filterpresse 697.
Claassen, Vaccinin 449.
Clapp-Griffith's Process 78.
Clark, F. W., Lampe 1287.
Clark, J., Pyrite 205.
Clark, J. D., Wärme 1320.
Clarke, W., Färben 1013.
Classen, A., Elektrolyse 425.
Claus, A., Propylen 437.
— Narcein 454.
— Papaverin 454.
— Dinitrochinolin 478.
— Sulfosäuren 548.
Clauss, Lampe 1254.
Clerc, Eisen 8.
Cloezy, Ch., Gase 327.
Cohnfeld, S. G., Holz 1199.
Coldewe, Keimapparat 674.
Collin, Ch., Küpe 1010.
Collins, J., Gummi 1142.
Compagnie de Cosmos, Faser 962.
Compagnie générale du Verve, Opalglas 576.
Comstock, W. J., Apocinchen 452.
Coninck, O. de, Pyridin 453.
— Farbstoff 538.
Conrad, M., Zucker 753.
Conradson, P. H., Eisen 203.
Cook, E. H., Hüttenrauch 143.
— Jod 261.
Cooper, J. W., Gaswasser 227.
— Portlandcement 633.
Corenwinder, B., Rübenwachsthum 677.
Coste, W. La, Chinolin 478.
— Paraphenylchinolin 479.
— Dampfdichte 400.
— Chinolindisulfosäuren 535.
Costobadie, H. A., Indigo 1022.
Coudures, Traube 793.
Counciler, C., Gerbstoff 1152. 1156.
Courage, F. M., Malzdarre 821.
Cowles, E., Metall 171.
— Aluminium 101.
Cownley, Chinin 452.
Coyle, E., Stahl 62.
Coze, A., Gas 1263.
Cracknall, F. A., Malzdarre 821.
Crooke, J., Kupfer 109.
— Kupferstein 112.
Cross, C. F., Bleiche 968.
Crusius, L., Heizen 1327.
Culloch, J. Mc., Koks 1217.
Cundall, Schwefelsäure 212.
Cselko, Milch 892.
Cuisinier, Maltose 831.
Curtmann, Salpetersäure 264.
Czeczetka, Stickstoff 921.
Czimatis, L. A., Zinnchlorid 342.
Dacomo, G., Jodoform 437.
Dafert, F. W., Stärke 657.
Dahl u. Comp., Naphthylaminmonosulfosäure 546. 547.
— Azofarbstoffe 539.
Daix, Melasseentzuckerung 717.
Dankers, H., Controlthermometer 370.
Dannecy, Fleisch 906.
Dannenberg, Kalkbrennen 634.
Danzer, H., Baumwolle 961.
Darmstädter, Wasser 943.
Dathis, L., Brod 644.
David, P., Kupferschmelzofen 107.
Davies, R. H., Fett 1086.
Davis, J., Fett 1099.
Dax, J., Fackel 1333.
Dearden, W., Filter 940.
Decastro, J. W., Strontian 301.
— Stärke 658.
Dechan, Maassanalyse 410.
— Seife 1135.
Dechend, Fr. v., Gyps 638.
Dechiens, V., Blut 1182.
Degener, P., Zucker 691.
— Zuckeruntersuchung 731. 755.
— Raffinose 741.
— Invertzucker 744.
— Knochen 1082.
Degroot, H., Goldgruben 156.
Deinhardt, Hopfen 842.
Delbrück, H., Cementprobe 613.
— Cement 618. 623. 625.
— Portlandcement 625.
Delbrück, M., Hefe 781.
— Bier 819. 832.
— Hopfen 842.
— Bakterien 846. 847.
— Spiritus 866.
— Gährung 868.
Delmas-Azéma, Gas 1285.
Deltagesellschaft, Legirung 182.
Demski, H., Oel 1110. 1112.
— Seife 1134.

- Dennstedt, Gyps 637.
 Denzel, J., Alkaloid 450.
 Dépierre, J., Färben 976.
 Deumelandt, G., Schlacken 25.
 Diakonow, D., Calorimeter 354.
 Dick, A., Mangankupfer 182.
 Dickmann, Eisen 85.
 Diebner, F., Wasser 945.
 Diehl, W., Mangan 89.
 Diel, L., p-Nitrozimmtaldehyd 488.
 Dienheim-Brochocki, Chlorozon 257.
 Diesener, H., Thon 600.
 — Kohle 1215.
 Dietrich, E., Oel 1115.
 Dietrich, F., Weinstein 443.
 Dietrich, P., Phosphat 266.
 Dietsch, C., Ofen 607.
 Dietze, F. B., Zwieback 644.
 — Druck 1032.
 Dieulafait, Manganerze 89.
 — Borsäure 344.
 Dittler u. Comp., Schwefligsäure 209.
 Dittmar, M., Chlorjodchinolin 455.
 Dittmar, R., Kalk 635.
 Divers, E., Schwefelwasserstoffgas 221.
 — Salzsäure 248.
 — Knallsilber 278.
 Divine, S. R., Sprengstoff 280.
 Divis, J. V., Rübensaft 757.
 — Diffusion 683.
 Dixon, E. M., Wasser 940.
 — Verbrennung 1312.
 Döbner, O., Chinaldin 478.
 Dörr, E., Asphalt 1150.
 Donald, W. S. A., Leder 1179.
 Dooner, O., Malerei 1136.
 Dorp, W. A. v., Chinolin 479.
 Dougall, Mc. A., Ammoniak 228.
 Dougall, S. Mc., Schwefligsäure 208.
 Dougherty, G. F., Antimon 175.
 Doumer, Oel 1092.
 Doutrelean, J., Gerbstoff 1154.
 Dralle, R., Glasfabrik 577.
 Draper, Indicator 410.
 Drenkmann, Legirung 188.
 — Schwefligsäurearbeit 693.
 Drevermann, Schlacke 23.
 Dreyfus, Phosphat 267.
 Drost, Th., Saftreinigung 685.
 Drown, Th., Kohle 1211.
 Druelle, P., Osmose 718.
 Dubke, A., Kohlensäurearbeit 691.
 Dubois, C., Fett 1092.
 Dubos, P. Th., Gas 1277.
 Duboscq, Th., Saccharimeter 408.
 Dubrunfaut, Maltose 831.
 Ducancel, Schlichte 1032.
 Ducretet, E., Bürette 346.
 Dünberg, H., Ofen 602.
 Düring, E., Zuckerscheiben 705.
 Dürkopp, H. E., Bisquit 644.
 Dufour, A., Cement 607.
 Dujardin, M. A., Diffusionsapparate 683.
 Dupre, A., Wasser 933.
 Dupuy, J. G., Brenner 1294.
 Durancon, P. M., Färben 976.
 Dureau, G., Strontian 724.
 Dyckerhoff, R., Cement 613. 623. 624. 626.
 — Cementfälschung 620. 632.
 Eames, Ch. J., Schmiedeisen 35.
 Eberz, A., Talg 1171. 1175.
 Eckenbrecher, E. v., Dünger 1187.
 Eder, J. M., Photographie 1061. 1070.
 Egells, H., Schwefelsäure 219.
 — Eis 952.
 Egleston, T., Amalgamation 157.
 — Goldscheideung 161.
 Ehrenberg, A., Knallquecksilber 278.
 — Gasanalyse 419.
 Ehrenstein, S. v., Rübensaftreinigung 685.
 Eichbaum, F., Seife 1128. 1131.
 — Seifefälschung 1129.
 Eichfelder, M., Hopfen 844.
 Eigel, J., Kohlensäure 333.
 — Formen 579.
 Eiloard, A., Schwefelkohlenstoff 222.
 Einhorn, A., Zimmtaldehyd 488.
 Eitle, C., Koks 1225.
 Eitner, W., Fischöl 1088.
 — Gerbstoff 1156.
 — Leder 1171. 1175. 1179.
 Elbers, A. D., Hochofenschlacken 23.
 Ellis, C. J., Kupfer 112.
 Emmerich, Bier 853.
 Emmerling, Pulver 280.
 Emmerling, A., Phosphorsäure 270.
 Emontz, L., Wolle 960.
 Enes, H., Lampe 1256.
 Engel, E., Statistik 929.
 Engel, R., Calciumcarbonat 300.
 — Magnesia 298.
 Engel, W., Rohcumidin 486.
 Engelhardt, A., Oel 961.
 Engle, A., Dünger 1183.
 Engler, C., Chinolinbase 479.
 — Schmieröl 1118.
 — Erdöl 1248.
 — Russ 1335.
 Entel, H. Th., Keimapparat 806.
 Erdmann, A., Thiophen 476.
 Erhard, A., Bier 852.
 Erk, A., Brasilin 194.

- Erlenmeyer, E., Farbstoffe 512.
 — Rosanilinfarbstoffe 497.
 Ernst, A., Flugstaub 143.
 Ernst, C., Gold 160.
 — Quecksilber 165.
 Errera, L., Bierhefe 791.
 Espir, C., Sprengpulver 283.
 Essberger, J. A., Gasbrenner 1286.
 Eugling, Käse 898.
 Ewan, P. Mc., Kreosot 471.
 Ewer, Farbstoffe 518. 521.
 Eykman, J. F., Pfefferminzöl 459.
- Fabian, E. L., Lampenglocken 582.
 Fahlberg, C., Schwefel 205.
 — Bleisuperoxyd 320.
 — Saccharin 766.
 Fahlbusch, W., Phenol 471.
 Fahnejeim, Licht 1292.
 Faija, Cement 630.
 Fales, E. A., Ammoniak 227.
 Fallenstein, O., Sprengstoff 284.
 Fallières, E., Jodkalium 261.
 Farbaky, Electricität 1338.
 Farbenfabriken vorm. Bayer u. Comp.,
 Rosanilinfarbstoff 498.
 — Methylviolett 515.
 — Benzidinsulfon 517.
 — Azofarbstoffe 538. 539.
 Farbwerke vorm. Meister, Lucius und
 Brüning, Acetondicarbonsäure 448.
 — Oxypyrazol 483.
 — Chlorbenzaldehyd 511.
 — Chinolin 532.
 — Chinolinabkömmlinge 534.
 — Azofarbstoff 543.
 — Lävulinblau 1016.
 Farlane, J. Mc., Gas 1309.
 Farnworth, W., Wärmofen 61.
 Favarger, H., Wasser 948.
 Favier, P. A., Schiesspulver 280.
 Fawsitt, C. A., Holzgeist 435.
 Feer, A., Kairolin 480.
 Fehrenbach, G., Schwefelsäure 220.
 Fehrmann, C. L., Stärke 659.
 Feldmann, A., Ammoniakwasser 225.
 226.
 Fesca, A., Zuckerplatten 705.
 Fessy, J. B., Papier 1040.
 Finch, Gloverthurm 212.
 Finkener, Oel 1108.
 — Legirung 190.
 — Reismehl 641.
 Fischer, B., Indicator 409.
 — Gold 180.
 Fischer, E., Benzoylacetone 473.
 Fischer, F., Schwefelsäure 209.
 — Salz 231.
- Fischer, F., Brennwerth 363. 1207.
 — Glas 582.
 — Serpulit 634.
 — Wachstuch 1033.
 — Gas 1266.
 — Dampfkessel 1295.
 — Heizung 1320.
 Fischer, G., Lampe 1254.
 Fischer, J., Abwasser 1193.
 — Kühlapparat 845.
 Fischer, O., Schleuder 969.
 — Harmin 494.
 — Flavanilin 538.
 Fischer, O. W., Dichinolyle 479.
 Fischer und Stiel, Diffusionscontrol-
 apparat 683.
 Fittbogen, Knochen 1080.
 Fixary, E., Eis 957.
 Flatau, W., Lampe 1256.
 Flebbe, H. A., Oel 961.
 Flechsig, C., Keimversuch 811.
 Fleischer, Kartoffelbau 648.
 Fleischhauer, Gas 1271.
 Fleischmann, M., Milch 889. 890. 892.
 Fleitmann, Th., Legirungen 185.
 Flemming-Stark, J., Chlor 399.
 Fletscher, G., Schleuderapparat 702.
 Flosky, Lampe 1285.
 Flückiger, F. A., Opium 454.
 — Rosenöl 460.
 Fock, A., Wärme 375.
 Focke, Oel, 1109.
 Föhr, Silberfeintreiben 154.
 Fölsche, R., Saturationsapparat 691.
 Förster, M. v., Sprengstoff 284.
 Fonderie de Nickel et métaux blanc
 à Paris, Ferronickel 99.
 Fontaine, H., Kupfer 120.
 Fontaine, L., Destilliren 876.
 Forstreuter, Gebr., Saturationsgefäß
 686.
 Forsyth, R., Bessemervverfahren 77.
 Fortin, E., Amalgamation 158.
 Fox, W., Glycerin 1103.
 Fränkel, N., Methylenblau 514.
 Francis, E., Filtrirpapier 366.
 François, G., Diffuseur 681.
 Frank, A., Salzlagerstätten 229.
 — Mosaik 569.
 — Zellstoff 1036.
 — Abfall 1189.
 Franke, Bier 809.
 — Maischprocess 833.
 Franke, D. O., Zellstoff 1035.
 Frankfurter Anilinfabrik Gans u.
 Comp., Farbstoffe 549.
 Frankland, P. F., Lampe 1259.
 Freestone, J. W., Glycerin 1103.

- Freire, D. J., Oel 1137.
 Freist, C. H., Thonerdehydrat 307.
 Fremery, J. L. de, Wein 794.
 French, A., Bleierze 322.
 Fresenius, R., Zinnhärting 171.
 — Cement 623.
 — Wein 795.
 Freson, Eisen 85.
 Friedmann, A., Puddelblech 61.
 Friedrich, C., Glasindustrie 560.
 Friedrichshütte, Zink 1339.
 Fries, L., Hopfen 838.
 Fritsch, R., Pergament 1044.
 Fritsche, G., Rübensaftreinigung 687.
 Frost, Ausscheideverfahren 718.
 Frühling, Cement 626.
 Frühling, A., Eis 949.
 — Abwasser 1191.
 Fürst, U. F. A., Lampe 1254.
 Furness, E., Schleuderapparat 703.
 Furry, F. E., Trocknen 384.

 Gäbler, H., Reis 837.
 Gärtner, Desinfection 1193.
 Gale, W. J., Leder 1179.
 Galland, J. N., Spiritus 876.
 Gantter, F., Geschirr 596.
 — Mälzerei 818.
 Garforth, Lampe 1260.
 Garnier, J., Kupfer 109.
 — Chlorkalk 260.
 Gaskell, H., Soda 237.
 Gattermann, L., Stickstoff 928.
 Gaulard, L., Leder 1178.
 Gaunersdorfer, J., Gummi 793.
 Gautier, F., Siemens-Martinverfahren 59.
 — Chloral 437.
 Gautrelet, A., Wasser 933.
 Gawalowsky, A., Osmosewasser 717.
 — Stickstoff 928.
 Gehring, Metalldecoration 196.
 — Thonwaaren 605.
 Geissler, A., Quecksilberluftpumpe 405.
 Geissler, E., Wein 797.
 — Schlempe 881.
 — Milch 765. 893.
 — Pepsin 906.
 — Hafer 914.
 — Feuer 1336.
 Gentil, C., Naphtochinolinsulfosäure 535.
 Gerber, N., Milch 891.
 Gerhard, F., Schwefel 221.
 — Magnesium 99.
 Gerlach, G. Th., Spiritus 885.
 Gerland, B. W., Beize 985.

 Geromont, Druck 1017.
 Gerson, Abwasser 1192.
 Gervais, G., Brauerei 833.
 Gerville, R., Filter 940.
 Gesellschaft für chemische Industrie, Phtalsäuren 550.
 Geuns, J. v., Milch 889.
 Gewecke, E., Kerze 1247.
 Gjers, J., Bessemerprocess 77.
 Giacosa, P., Alkaloid 450.
 Giessler, Vernickelung 197.
 Gigli, T., Kaffee 907.
 Gildemeister, L., Eisen 83.
 Giles, W. B., Schwefligsäure 208.
 Gillitzer, A., Stärke 658.
 Gillot, Th., Herdschmelzprocess 54.
 Gilmoure, W., Oel 1084.
 Gintel, W., Eisen 7.
 — Hefe 788.
 Girard, A., Mehl 644.
 Girard, Ch., Fehling's Lösung 673.
 — Wein 800.
 Giraud, V., Zucker 764.
 Gladky, P., Koks 1216.
 Gladysc, Sodarückstände 248.
 Glaser, C., Phosphorsäure 272.
 — Zinkoxyd 322.
 Glatzel, E., Zinnrückstand 170.
 Glöckner, Gebr., Verzinnen 173.
 Gnehm, R., Benzaldehyd 473.
 Gobiet, O., Wasser 942.
 Göbel, Brenner 1285.
 — Schwefelbergwerk 204.
 Göderitz, L., Kohle 1214.
 Göger, O., Tennentemperatur 319.
 Görz, Elektrizität 697.
 Goldammer, A., Schwefelsäure 220.
 — Lithium 343.
 Goldenberg, Druck 1017.
 Goldschmidt, G., Papaverin 454.
 Goldschmidt, H., Carvol 458.
 Gontard, A., Abdampföfen 382.
 — Maische 872.
 Gooch, F. A., Titanbestimmung 310.
 — Filtermittel 367.
 Gorboff, A., Destillation 388.
 Goslich, Maische 874.
 Gossin, E., Cocain 453.
 Gottlieb, E., Brennwerth 354.
 Gottstein, L., Zellstoff 1036.
 — Papier 1059.
 Graebe, C., Naphtolgelb 550.
 Gräff, F., Nitrotoluidine 485. -
 Grandwal, A., Salpetersäure 263.
 Gregoire, Gas 1272.
 Gregory, Würzeschleuder 833.
 Greiner, J., Bürette 345.
 Greiner, W., Brüden 700.

- Grief, J. B., Siliciumbronzedraht 184.
 Griess, P., Hopfen 837.
 Griessmajer, Hopfen 838.
 Griffith, W., Eisen 53.
 Gröger, M., Fett 1101.
 Grönlund, E., Hefebildung 846.
 Grosjean, H., Sorghumanbau 763.
 Grossouvre, phosphorsaures Calcium 266.
 Grothe, C., Nahrung 904.
 Grothe, H., Leder 1179.
 Grousilliers, Aluminium 1338.
 Grüne, W., Gummi 1149.
 Grüneberg, H., Ammoniakwasser 224.
 Grundmann, Th., Magnesiaguss 638.
 Gruner, Phosphorit 265.
 Gubbe, O., Invertzucker 745.
 Gülpen, Kaffee 907.
 Guénantin, J. M., Abwasser 1192.
 Günther, L., Stärkepülpe 658.
 Gürke, O., Gallein 552.
 Guichard, E. A. D., Papier 1039.
 Guignet, Chlorophyll 493.
 Guillemin, G., Legirung 187.
 Guimaraes, Kaffee 907.
 Gutensohn, A., Verzinnen 173.
 Gutsche, G., Zucker 700.
 Guttman, O., Pulver 280.
 — Sprengstoff 281. 288. 296.
 — Dynamit 287. 293.
 Gutzeit, M., Zucker 753.
 Gutzkow, F., Goldscheidung 164.
 Guyot, Bier 857.

 Haag, F., Thonwaare 605.
 Haagen, M., Lupanin 454.
 Haake, Rüben 678.
 Haas, B., Wein 801.
 Haas, R., Salpetersäure 262.
 Habermann, J., Blei 133.
 Habermann, R., Lupinen 915.
 Habrich, J. H., Rübenwaschmaschine 680.
 Haccius, Ch., Käse 899.
 Hadfield, R., Gussstahl 62.
 Hänisch, E., Schwefel 207.
 Hänle, Honig 908.
 Hager, H., Salpeter 263.
 — Aconitin 449.
 — Spiritus 885.
 — Honig 908.
 — Aloe 915.
 — Oel 459. 1096.
 — Gummi 1180.
 Hahn, O. H., Bleierze 135.
 Hahn, Th., Gas 1264.
 Haitinger, Pyridine 484.
 Hajnis, Abwasser 1188.
 Halberstadt, W., Platin 176.
 Halenke, Mehl 640.
 — Milch, 893.
 — Fett 1092.
 Haller, S., Cumidin 486.
 Hallström, F., Vacuum 697.
 Halpaus, J., Condensator 699.
 Halske, Luftpumpe 402.
 Halverson u. Comp., Erdöl 1247.
 Hambruch, P., Verdampfapparat 699. 700.
 Hampe, W., Harzblei 140.
 — Kupfer 104.
 — Zink 167.
 — Mangan 331.
 Hampel, J., Destilliren 875.
 Hanamann, J., Rüben 678.
 Hanausek, Kaffee 907.
 — Kautschuk 1143.
 Hanchard-Moreau, Licht 1225.
 Hanen, H., Milch 893.
 Hann, J., Wasser 930.
 Hannay, B., Bleiweiss 322.
 — Kesselstein 942.
 Hannover, M. A., Maltose 670.
 Hanrahan, Eis 949.
 Hanriot, Wasserstoffsperoxyd 331.
 Hansen, Eisen 49.
 Hausen, E. Ch., Gährung 792.
 Hanslin, C., Abdampfapparat 700.
 Hanssen, A., Bruccin 450.
 Happach, G., Licht 1228.
 — Strychnin 455.
 Harnack, E., Pilocarpin 455.
 Harnier, Eis 950.
 Harpe, Ch. de la, Arsen 324.
 Harris, F. L., Abfall 1184.
 Harrison, W. H., Kautschuk 1146.
 Harrow, G., Hopfen 837.
 Hart, E., Chlor 260.
 Hartig, R., Holz 1197.
 Hartley, W. N., Abwasser 1189.
 Hartmann, Essig 438.
 Hartmann, P., Vorrichtung 396.
 Hartmann, W. E. A., Kupfer 114.
 — Lampe 1255.
 Hartwich, C., Gallen 1150.
 Harz, C. O., Fischfutter 918.
 Haslam, A. R., Neusilber 187.
 — Chinin 451.
 Hassack, C., Patina 194.
 Hasse, J., Gas 1260. 1265.
 Hatschek, M., Schlempe 881.
 Hauber, Heizung 1325.
 Haubold, C. G., Färben 972.
 Hauenschild, Cement 630.
 Hauers, R., Essig 438.
 Haug, J., Gummi 1146.

- Haushofer, K.**, Filtrirapparat 368.
Hay, Sprengstoff 285.
Hayduck, M., Hopfen 839.
— Hefe 786. 789.
Hayward, Feuer 1336.
Hecht, Wasser 942.
— Lampe 1226.
Heckel, E., Gummi 1142.
Heckert, F., Glas 579. 582.
Hedley, Soda 241.
Heffter, Saftreinigung 685.
Hefner-Alteneck, Licht 1228.
Heine, F., Kartoffelanbau 648.
Heiner, Seife 1136.
Heinicke, J., Formen 579.
Heinrich, R., Dünger 1183.
Heintzel, Cement 624.
Heinzelmann, Essig 441.
Heller, Zündholz 1333.
Helm, O., Rosenöl 460.
Hemmer, Papier 1041.
Hempel, W., Eisen 6.
— Apparate 367. 396.
Hencke, H., Schlempe 881.
Hengstenberg, R., Essig 440.
Henne, L., Aluminium 102.
Hennekeler, Zucker 696.
Henezel, P. F. d', Waagen 345.
Henriques, R., Nitrosonaphtol 548.
Henry, C., Malerei 1136.
Hentschel, O., Filter 940.
— Kühler 871.
Heppe, G., Citronenöl 458.
Herard, Fener 1336.
Herberts, H., Kohlensäure 332.
Herbertz, Zucker 771. 777.
Herbertz, F. A., Kupolofen 35.
Herberz, H., Koks 1218.
Herbst, E., Fett 1093.
Hermite, E., Bleichen 967.
Herrmann, F. L., Ofen 1331.
Herrmann, G., Wärme 1294.
Herrmann, P., Rübenuntersuchung 730.
Herrmann, R. P., Zink 170.
— Saccharin 766.
Hershey, B., Bleierze 133.
Herwerth, F., Hefe 788.
Herz, J., Käse 895.
— Cacao 903.
Herzberg, Papierleimung 1047.
— Papierprüfung 1050. 1055.
Herzfeld, Invertzucker 747. 913.
— Maischkühler 844.
Herzog, Cement 626.
Herzog, M., Aluminium 103.
Heskin. Th., Salmiak 228.
Hess, Gas 1278.
Hesse, O., Chinarinde 451.
Hesse, W., Filter 940.
Hetschold, F. H., Ofen 602.
Heydrich, C., Triphenylamin 514.
Heye, F., Formen 579.
Heyer, C., Strontian 724.
Heyer, J., Kartoffeln 914.
Heyn, Cementprobe 613.
Heyne, G. O., Wasser 946.
Higgs, P., Kupfer 123.
Hilgenstock, G., Schlacke 24.
Hilger, A., Cyclamin 453.
— Bier 854.
— Nahrung 915.
Hillebrand, H., Schneidmaschine 680.
Hillenbrand, J., Gas 1280.
Hills, F. C., Gas 1273.
Himly, E., Photographie 1066.
Hinnsberg, O., Diamine 485.
Hirschfeld, M., Chloralhydrat 437.
Hirzel, G., Beize 983.
Hirzel, H., Gas 1274.
Hislop, G. R., Schwefel 206.
Hochmuth, F., Kühlapparat 845.
Hölz, O., Xylidin 487.
Höniger, Goldwäsche 155.
Höpfner, C., Roheisen 82.
Höpser, J. F., Schlempe 882.
— Maische 865.
Hofmann, A. W., Conyryn 453.
— Amide 473.
— Cumidin 486.
— Xylidin 487.
— Farbstoff 496.
Hoffmann, C., Gummi 1146.
— Trocknen 982.
Hoffmann, F., Brennkosten 608.
Hoffmann, O., Farbstoffe 549.
Hoffmann, R., Wasser 944.
Hoggwerff, S., Isochinolin 479.
Hohenegger, Holz 1194.
Holdesleiss, Zucker 687. 728.
— Dünger 1182.
Holle, G., Desinfection 262.
Hollick, F., Amalgamation 156.
Hollrung, M., Rüben 677. 729.
— Keimapparat 808.
Holmes, Fett 1086.
Holmes, F. G., Ammonium 398.
Holy, C., Lampe 1255.
Holzner, G., Malz 834.
— Bier 852. 854.
— Farbmalz 856.
Honigmann, M., Eisen 201.
Hood, J., Eisenanalyse 19.
Hopkinson, Gas 1288.
Horn, W., Gas 1262.
Hornberger, R., Dünger 1183.

- Horsky, B., Rüben 675.
 Horsley, J., Butter 894.
 Houghton, F. H., Fett 1102.
 Howard, J. S., Kupfer 115.
 Hoyer, E., Zellstoff 1038.
 Hoyle, H., Stahl 89.
 Hoyt, J., Papier 1040.
 Huck, W., Knochen 1081.
 Hudson, H. A., Beton 637.
 Hüfner, Leuchtgas 422.
 Hueppe, Käse 896.
 Hughes, J., Phosphat 274.
 Humbert, G., Zucker 679.
 Hundhausen, J., Kleber 915.
 Hungerbühler, Kartoffeln 913.
 Hunt, B., Gerbstoff 1165.
 Huntington, A. K., Wolframerze 319.
 Hupfeld, W., Kleinbessemerei 81.
 Hurter, F., Ammoniak 222.
 — Soda 237.
 Hutchings, W. M., Rauchnieder-
 schlagen 142.
 Hutchinson, M. R., Gummi 1144.
 Huth, P., Schmiermittel 1105.
 Huth, S., Gärkeller 847.

 Ihering, Eis 949.
 Ihl, A., Papier 1054.
 — Fett 1106.
 Iles, M. W., Schwefel 205.
 — Bleierze 137.
 Ilinski, M., Eisenoxyd 309.
 — Farbstoff 548.
 Internationale Vacuumeismaschinen-
 gesellschaft, Eis 951.
 Isambert, Ammoniak 224.
 Isemann, M., Rübenschnitzel 683.

 Jack, R. L., Goldfund 155.
 Jacobson, J. C., Hefe 784.
 Jacquemin, Lampe 1255.
 Jacquet, E., Beize 984.
 Jäger, J., Heu 918.
 — Leder 1179.
 Jaffé, Wasser 943.
 — Lanolin 1097.
 Jahn, H., Elektrizität 1338.
 Jahns, E., Trigonellin 456.
 — Eucalyptus 459.
 Jahr, M., Trocknen 982.
 Jameson, Koks 1223.
 Jaquemin, G., Cyan 424.
 Jarius, M., Dünger 1182.
 Jarmay, G., Natriumbicarbonat 238.
 Jarolimek, A., Stahl 86.
 Jarzymowsky, W., Zucker 702.
 Jauschke, F., Ringofen 609.
 Jean, F., Gerbstoff 1166.

 Jelinek, J., Zucker 702.
 Jellinek, L., Leder 1178.
 Jenssen, F., Explosionen 290.
 Jeserich, B., Seife 1136.
 Jochum, P., Silber 152.
 — Thon 590.
 Jörgensen, A., Oberhefe 786.
 John, Th. H., Verzinnen 172.
 Johnson, G. St., Extraction 363.
 Joly, A., Titrimittel 410.
 Jonassen, E., Bier 848.
 Jones, Kesselstein 943.
 Jones, W. R., Gas 1265.
 Jordan, Th. R., Amalgamation 156.
 Joulie, H., Phosphat 274.
 — Dünger 1183.
 Jowitt, J., Papier 1046.
 Jüngst, Kupolofen 35.
 Jüptner, H., Eisen 10.
 — Hochofen 27.
 — Mangan 14.
 Juhle, Gyps 637.
 Jung, C. Th., Hochofen 26.
 Just, F., Chinoline 478.
 Justice Ph. S., Eisen 60.

 Kade, Th., Backherd 648.
 Kämmerer, G., Weinstein 443.
 Kämmerer, H., Stickoxyd 265.
 — Broncedenkmäler 192.
 Kästner, C., Leder 1178.
 Kaiser, J. A., Glühofen 392.
 Kalai, H., Maischkühler 844.
 Kalczinsky, A., Schwefelsäuredampf-
 bad 377.
 Kaliwerke Aschersleben, Bühnensalz
 231.
 — Chlormagnesium 298.
 Kalmann, W., Mangan 17.
 Kaln, Spiritus 873.
 Kappler, H., Zündholz 1333.
 Karsch, F., Abwasser 1192.
 Kasalovsky, Verdampfapparat 703.
 — Osmoseapparat 715.
 Kassner, G., Schlempe 881.
 — Kautschuk 1141.
 Kauder, E., Kaffee 907.
 Kayser, R., Aetzen 200.
 — Bier 855.
 — Byssus 961.
 — Farbe 1137. 1140.
 — Bleichen 1149.
 — Gummi 1180.
 Kekule, A., Trocknen 384.
 Keller, H. F., Wismuth-Silbererz 174.
 Kellner, C., Zellstoff 1037.
 Kellner, O., Rüben 917.
 — Dünger 1182.

- Kelly, Ammoniumsulfat 228.
 Kemmerich, Fleisch 906.
 Kemp, W. J., Sodarückstände 247.
 Kempe, A., Bier 838.
 — Hefe 848.
 Kendall, E. D., Schwefelsäureanhydrid 220.
 Kerpely, A. v., Eisenanalysen 2.
 Kertesz, A., Orseilleextract 494.
 Kessler, A., Destillation 388.
 Kessler, J. H., Sprengstoff 288.
 Ketelsen, H., Fleisch 904.
 Kiepert, Abwasser 1189.
 Kiliani, K., Isosacharin 766.
 Kiliani, M., Kupfer 115. 121.
 — Zink 170.
 Kind, A., Olein 1099.
 Kinkel, F., Methanitrozimmtaldehyd 487.
 Kircher F., Filterpressen 697.
 Kirchner, Melasse 727.
 Kirchner, E., Papier 1039.
 Kjehldahl, Stickstoff 920.
 Kleber, C., Triphenylamin 514.
 Kleemann, Zucker 695.
 Kleemann, L., Zink 168.
 Klein, F., Weinstein 444.
 Klenze, H. v., Käse 896.
 Klier, F., Berieselungskühler 845.
 Klobukow, N. v., Schwefel 206.
 — Filter 367.
 — Dampfdichte 400.
 Klönue, A., Gas 1266, 1271.
 Knapp, F., Ultramarin 309.
 Knight, H., Schwefelzink 323.
 Knöfel, E., Rüben 678.
 Knöfler, O., Erdalkalien 298.
 Knoop, C. H., Mattirvorrichtung 582.
 Knorr, L., Phenylhydrazin 475.
 Knorre, G. v., Antimonsaures Kali 327.
 Knott, T., Puddelofen 54.
 Knudsen, L., Lampe 374.
 Koch, Rüben 678.
 Koch, A., Fett 1099.
 Koch, G., Destillation 435.
 Koch, K. R., Eis 949.
 Köchlin, H., Chrombeize 994, 1013.
 Köhler, H., Theerdestillation 469.
 — Antimon 985.
 Köhler, R., Sorghumzucker 763.
 König, F., Spiritus 875.
 König, J., Formen 600.
 — Biertreber 836.
 — Fleisch 906.
 König, W., Schmiermittel 1117.
 Königs, Kairolin 480.
 Königs- und Laurahütte, Schlacken-
 kies 21.
 Köppe, Wasser 942.
 Köppen, A., Platin 175.
 Kohlrausch, F., Wasser 930.
 Kohlrausch, O., Zucker 763.
 Kohn, Maischkühler 844.
 Kohnstein, B., Essig 441.
 — Gerbstoff 1154.
 — Gerbbrühe 1166.
 — Leder 1172.
 Kontler, F., Chloralkalien 300.
 Kopal, W. v., Kohle 1212.
 Kopp, E., Beize 984.
 Koppel, L., Kühlvorrichtung 813.
 Koppeschaar, W., Chinin 451.
 Korn, Th., Wasser 945.
 Korndorff, Th., Abwasser 1192.
 Korschilgen, J. P., Papier 1040.
 Kosmann, Eisenerze 1.
 — Silbererze 144.
 — Thon 585.
 Kostanecki, Cochenille 491.
 Krätzer, H., Fett 1106.
 Krakau, A., Cinchonin 452.
 Kramer, Th., Chinolin 478.
 Kratschmer, Bromsaures Natron 262.
 Krebehenn, Leuchter 1247.
 Krechel, G., Fett 1115.
 Kremel, A., Natriumbicarbonat 239.
 — Oel 1092.
 Kreusler, U., Reisstärke 657.
 — Stickstoff 921.
 — Thermoregulator 373.
 Krigar, H., Dampfstrahlkupolofen 35.
 Krohn, L. M., Wein 801.
 Kroog, J., Filterpresse 697.
 Krüss, G., Titerstellung 310.
 — Spectralanalyse 406.
 Krüss, H., Licht 1225. 1226.
 Kruis, K., Zuckerbestimmung 671.
 Krzen, E., Glasur 598.
 Kückler, F. N., Brenner 1292.
 Kücken, B., Wasserglas 576.
 Kuhlmann, A., Glashütte 579.
 Kuhn, L. S., Mais 873.
 Kumberg, J. A., Lampe 1254.
 Kunheim, H., Wasser 946.
 Kuntze, L., Schnitzelmühle 729.
 Kurz, H., Atropin 450.
 Kutscher, K., Ofen 1331.
 Kux, A., Schwefelsäure 213.
 — Eis 954.
 Lach, B., Rüben 675.
 — Fett 1099.
 — Ozokerit 1242.
 Lach, J., Knochen 1082.
 Ladenburg, A., Piperidin 455.
 — Picolin 484.

- Ladureau, A., Zuckerrübe 676.
 — Inversion 754.
 Lafon, J., Citron 459.
 Lafon, Ph., Digitalin 454.
 Lamansky, S., Schmieröl 1120.
 Lamberty, P., Bessemerbirne 80.
 Lambotte, A., Weissblech 173.
 Lamoureux Mansiot, Backofen 648.
 Landauer, Pfeffer 916.
 Lander, G., Entkohlung 77.
 Landolt, H., Zucker 696.
 — Polarisationsapparat 754.
 — Heisswassertrichter 363.
 Landolt, L., Bleichflüssigkeiten 257.
 Langbein, G., Desinfection 1193.
 Lange, F., Gerstenprober 805.
 Lange, M., Nitrobenzolfuchsinprocess 498.
 Lange, R., Kerze 1247.
 Langen, E., Lösen 365.
 — Zucker 720.
 Lapiere, Ph., Färben 976.
 Larkin, Th., Sulfat 240.
 Lauber, E., Chrombeize 991.
 Lauer, J., Sprengapparat 293.
 Lauke, W., Rübensaftreinigung 687.
 Lauterborn, F., Aluminium 102.
 Lawes, Fütterungsversuch 727.
 Lawn, T. F., Best The, Celluloid 1149.
 Lawrence, W., Kühler 845.
 Lazarus, M. J., Destillat 471.
 Lechien, C. F., Laterne 1293.
 Ledebur, A., Titan 5.
 — Kupolofenschmelzen 37.
 — Mangan 40.
 — Kupfer 105.
 Ledig, E., Gas 1272.
 Leede, J., Erdöl 1315.
 Lehmann, Th., Farbstoff 528.
 Lehnartz, J., Kalk 634.
 Lehnartz, J. F., Rüben 680.
 Leipziger Anilinfabrik, Naptholmono-sulfosäure 548.
 Lelarge, Nitrocolle 284.
 Lellmann, E., Orthodiamine 474.
 Lenet, Aluminium 1339.
 Lennard, J., Theerdestillation 468.
 Lenz, A., Blei 133.
 Lenz, W., Wasser 933.
 — Papier 1054.
 Leonhardi, Papier 1048.
 Leonhardt, A., Zellstoff 1038.
 — Papier 1043.
 Leplay, H., Strontiumcarbonat 302.
 — Aetzbaryt 304.
 — Osmose 715. 718.
 — Entzuckerung 724.
 — Melasseuntersuchung 755. 759.
 Lepine, R., Wein 799.
 Lepsius, B., Wasser 931.
 — Holzstoff 1042.
 Lesser, L., Zucker 685.
 Lestelle, Wein 793.
 Leuchs, G., Calciumphosphat 24.
 Levoir, L. C., Cement 630.
 Lewinstein, L., aromatische Amine 510.
 Lewis, J., Brenner 1291.
 Lewy, A. M., Kupfer 111.
 Leymour, J., Aluminium 102.
 Leyn, H. de, Fleisch 902.
 Libus, Zucker 690.
 Licht, O., Bürette 346.
 Lidoff, A., Bleichen 968.
 Liebermann C., Cochenille 492.
 — Benzo-Naphtochinon 548.
 Liebermann, L., Milch 892.
 Liebscher, G., Rüben 678.
 — Rübenschnitzel 684.
 Liebschütz, M., Zink 166.
 — Butter 895.
 Liehti, L., Chrombeize 988.
 — Alizarinroth 1000.
 Liesegang, Photographie 1062.
 Lilienberg, Gas 1310.
 Linde, C., Eis 951.
 Lindemann, E., Gas 1279.
 Linossier, Eisenbestimmung 310.
 Lintner, C., sen., Malz 819.
 — Bier 825. 852.
 Lintner, K., Gerste 802. 804.
 — Malz 822.
 Lipp, F., Bleischlacke 139.
 Lippman, E. O. v., Zucker 705.
 — Strontian 721.
 — Melasse 726.
 — Invertzuckerprüfung 745.
 — Raffinose 739. 756.
 — Spargel 915.
 Lisch, H., Sprengstoff 284.
 Ljubawin, N., Salpetererde 262.
 Lloyd, J. U., Berberin 450.
 Lobeck, Cacao 907.
 Löbisch, W. F., Strychnin 456.
 Löbner, C. H., Bleichen 961.
 Löfasz, J. F., Kainit 233.
 Löw, W., Indigodicarbonsäure 529.
 Lohmann, P., Pulver 280.
 Loiseau, Raffinose 741.
 Longi, A., Salpetersäure 264.
 — Amid 928.
 Longmore, J., Seife 1131.
 Lorenz, R., Zink 169.
 Lorin, Milchzucker 765.
 Lortzing, C., Wollfett 1140.
 Lory, Wasser 934.

- Lossier, L., Aluminium 101.
Lothringer Eisenwerke, Koks 1219.
Lowe, Th., Wasser 946.
Lubarsch, O., Gasanalyse 410.
Lucion, R., Eisenbestimmung 310.
Luck, E., Schiesspulver 279.
Luckow, C., Elektrolyse 431.
Lürmann, F., Hochofen 26.
— Wannenlage 577.
— Koks 1217.
Lütcke, Firniss 1137.
Lunge, G., Schwefel 205. 207.
— Schwefelsäure 212.
— Salpetersäure 217.
— Chlorbleiche 257. 965.
— Gyps 300.
— Eindampfen 378.
— Nitrometer 414.
— Toluidin 471.
— Strontian 721.
— Wasserstoffsuperoxyd 966.
Lunyt, Metallgewinnung 153.
Luthy, O., Zuckerrohr 761.
Lutteroth, Abdampfen 1181.
Lux, F., Oel 1108.
— Gas 1280.
Lyon, A., Färben 978.
Lyte, F. M., Sprengstoff 283.
— Aluminat 307.
Lyth, G. W., Lampe 1258.
- Maben, Th., Seife 1135.
— Gerbstoff 1166.
Macewan, P., Oel 1090.
Macfarlane, T., Chlor 256.
Mach, E., Heu 918.
Mack, H., Reisstärke 657.
Mactear, J., Mangansulfat 310.
Märcker, M., Ammoniaksalze 229.
— Rüben 675. 684.
— Gerste 801.
— Bier 837.
— Stickstoff 853.
— Stärke 862. 865.
Mahler, P., Rostöfen 168.
Maignen, P. A., Wasser 943.
Makin, J., Zellstoff 1037.
Makintosh, Graphit 345.
Malkhoff, L., Rüben 676.
Mallet, P. A., Spiritus 879.
Mallion, J. B., Gyps 638.
Mallot, E., Würze 833.
Malz, Hefe 781.
Manby, Ch. E., Metallüberzug 197.
Mandelin, K. F., Aconitin 448.
Manhès, P., Legierungen 187.
— Kupfer 107.
— Kupferstein 112.
- Manske, Cement 624.
Marchand, Ch., Baryt 304.
Marchese, E., Kupfer 121.
Marek, G., Rüben 676. 677.
Maria, A., Destilliren 876.
Markl, A. K., Zucker 672.
Markwart, Wasser 944.
Marshall, G. E., Zellstoff 1033.
Marticke, Verdampfen 702.
Martin, C. A., Bleichen 967.
Martino, F. W., Schlacke 22.
Martinon, Wasserstoffsuperoxyd 331.
Marx, C., Glasköpfe 572.
Marx, L., Gerste 802.
Marxow, E. F. v., Blut 406.
Maschke, S., Kohle 1215.
Mason, W. P., Oel 1117.
Masson, O., Nitroglycerin 285.
Mathesius, W., Mangan 18.
— Flussstahl 83.
Mathew, Hefe 791.
Mathieu, J. A., Vernickelung 197.
Matthias, H., Leder 1171.
Maumené, E. J., Glykosebestimmung 672.
— Gährung 792.
Maury, Fett 1107.
Mayer, A., Butter 895.
Mayer, C., Maische 874.
Mayer, F., Diffusionsgefäss 680.
Mayer, L., Fett 1093.
Mayerhoff, F., Gummi 1144.
Mazzara, G., Diamidotriphenylmethan 475.
Mazzotto, G., Wärmetönung 179.
Mebus, Strontian 301.
— Arsensaure Salze 324.
Meerkatz, J., Gerbstoff 1155.
Mehne, E., Wasser 945.
Meilly, F., Zinnchlorid 342.
— Glycerin 1102.
Meisenbach, Photographie 1074.
Meldola, R., Paranitrobenzolazophenol 545.
Melichar, Zucker 702.
Menck, Wasser 946.
Mendes-Teixeira, Melassenuntersuchung 759.
— Hefe 792.
— Abwasser 1191.
Merck, E., Cocain 453.
Messerschmitt, Photographie 1061.
Meurling, V. A., Pulver 279.
Meyer, Cement 620.
Meyer, J. S., Wasser 941.
Meyer, L., Gasanalyse 420.
Meyer, M., Lack 1140.
Meyer, V., Untersuchungen 398.

- Meyer, V., Thiophen 476. 477. 546.
 Michael, A., Asparagin 449.
 Michaelis, Ziegelsteine 595.
 — Löschkalk 635.
 Michaux, A., Gas 1277.
 Mignon, Fleisch 902.
 Miller, H. O., Farbstoff 551.
 Miller, W. v., Chinaldin 478.
 Mills, Kohle 1224.
 Mills, V., Cement 633.
 Minguet, Destilliren 875.
 Minton, Thon 601.
 Miropoljskaja, A., Schwefelsäure 220.
 Mitchele, S., Papier 1046.
 Möhlau, R., Dimethyldichlorparaphenylendiamin 526.
 Möller, J., Coca 452.
 — Nelkenzimmet 917.
 Möller, K., Luft 1321.
 Möslinger, Mehl 640.
 — Milch 893.
 — Fett 1092.
 Mohr, O., Gas 1272.
 Molison, A. R., Licht 1293.
 Moll, J. W., Gerbstoff 1166.
 Molles, J., Formsand 49.
 Monceaux, Rübenschnitzel 682.
 Mond, L., Soda 235. 238.
 Monnet, P., Azofarbstoff 542.
 Montessus, Elektrizität 1338.
 Moody, W., Strontium 301.
 Moore, R. W., Butter 895.
 — Fett 1096.
 Moore, Th., Schwefelzink 167.
 Moral, S., Spiritus 880.
 Morawski, Th., Harzöl 1110.
 — Seife 1134.
 Morel, Ch., Walzenstuhl 607.
 Morgen, A., Stickstoff 920.
 Moritz, J., Wein 794. 796.
 Morley, E. W., Gase 423.
 Morris, G. H., Stärke 660.
 Morrow, H. W., Pergament 1043.
 Morse, Zinkstaub 323.
 Morse, H. N., Quecksilber 402.
 Mose, J. E., Eis 949.
 Mosovsky, G., Rüben 680.
 Moszenk, O., Knochenkohle 696.
 Mouchel, L. J. O., Kupfer 199.
 Muchall, Brenner 1290.
 Müffelman, A., Milch 889.
 Müllenhof, R., Schwefeleisen 205.
 Müller, A., Blut 1181.
 — Lampe 1254.
 Müller, A. Th., Maische 872.
 Müller, F. A. R., Abwasser 1193.
 Müller, F. C. G., Stahl 46. 61.
 — Eisen 85.
 Müller, F. J., Verdampfapparat 701.
 Müller, H., Kaliumsulfat 233.
 — Chlorindigo 529.
 — Kartoffeln 914.
 — Gas 1274.
 Müller, J. G., Majolika 638.
 Müller-Jacobs, A., Alkalisulfate 221.
 Müller, M., Goldpurpur 335.
 — Erdöl 1317.
 Müller, R., Ringofen 606.
 Müller, Th., Wärme 1318.
 Müller, T. H., Stärke 658.
 Münke, R., Brenner 377.
 — Druckkessel 396.
 Müntz, A., Salpeter 262.
 Müthel, M., Firniss 1137.
 Muir, P., Salpetrigsäure 264.
 Muraoka, H., Magischer Spiegel 189.
 Murrie, J., Messgrenze 370.
 Musset, F., Lohe 1170.
 Muzika, E., Thonschlemmcyylinder 600.
 Mylius, E., Zinkoxyd 322.
 Mylius, F., Juglon 454.
 Naef, P., Schwefelsäure 213.
 — Sodasalz 243.
 — Gas 423.
 Nägeli, A., Spiritus 876.
 Nagel u. Kaemp, Cement 615.
 Nahnsen, M., Schlacken 25.
 — Abwasser 1192.
 Napravit, F., Stangenzucker 705.
 Narr, F., Quecksilberluftpumpe 406.
 Nass, P., Gerbstoff 1165.
 Natanson, E., Untersalpetersäure 264.
 Naudin, L., Bleiche 968.
 Neill, J. W., Kobalterz 22.
 Neubecker, A., Eis 951. 957.
 Neumann, K. C., Scheideschlamm 688.
 Neumüller, J., Cementindustrie 633.
 Newberry, J. S., Salz 229.
 Newby, E. H., Farbstoff 495.
 Newton, Legirung 187.
 Ney, O., Magnesium 1333.
 Nickels, B., Handelsbenzol 470.
 Niederstadt, B., Guano 270.
 Nienstädt, E., Kohlensäure 418.
 Niesmann, Milch 889.
 Nietzki, R., Benzol 472.
 Nilsson, P., Zündholz 1333.
 Nithack, R., Chloride 399.
 Noback, Malz 809.
 — Brauwasser 832.
 — Hopfen 842.
 Nobel, A. B., Schwefelsäureanhydrid 220.

- Nölting, E., Phenole 473.
— Dinitrotoluol 485. 486.
— Toluol 485.
— Xylidin 487.
— Azyline 511.
— Farbstoffe 515. 546.
— Färberei 984.
Nördlinger, H., Fett 1084.
Nordenfelt, Th., Schiesspulver 279.
281.
Norton, L. M., Aetherbildung 437.
Nott, G. H., Wasser 942.
Nowall, T. S., Milchsäure 442.
Nowoczek, A., Rüben 678.
Nugues, Melasseentzuckerung 726.
Nurse, P. F., Metalllegierungen 189.
- Obermaier, J. O., Schleuder 969.
Oesterreich. Sodafabrik in Hruschau,
Schwefel 206.
Oesterr. Verein für chem. Produktion,
Papier 1038.
Ogata, M., Verdauung 915.
Ohle, B. N., Ofen 602.
Oliveri, V., Quassiin 455.
Olschewsky, W., Ringofen 609.
— Filter 940.
Olsen, J. L. W., Backofenthür 648.
Opl, C., Sodarückstände 246.
Opländer, Heber 366.
— Hefe 790.
Oppermann, Kesselstein 943.
— Abwasser 1192.
Ordway, Wärme 1319.
Orvis, O. D., Erdöl 1313.
Osenbrück, A., Eis 951.
Osmond, Gussstahl 10.
— Mangan 15.
— Schwefelwasserstoff 424.
Ossent, A., Nickelerze 99.
Ostermaier, Alkaloid 455.
Ostermayer, Azofarbstoff 546.
Ostermeyer, R., Lampe 1256.
Otto, Ofen 590.
— Koks 1221.
- Paal, C., Thiophen 476.
Pabst, Wein 800.
Pabst, F., Ziegelpresse 600.
Pacas, A., Füllmassemischmaschine
702.
Padé, L., Fett, 1092.
Pagniez, T. A., Spiritus 879.
Pallenberg, J., Trocknen 386.
Palmer, C., Fleisch 903.
Parker, T., Messing 187.
Parker, W., Flusseisenblech 76.
- Parmentier, F., Schwefelkohlenstoff
222.
Parnell, E. W., Gold 161.
Parrisius, A., Fett 1107.
Paschen, A., Rübenprobe 728.
Passburg, E., Stärke 659.
Passmore, F. W., Chinin 451.
Patentpapierfabrik, Sicherheitspapier
1043.
Patent Waxed Comp., Papier 1047.
Patry, E., Wolle 960.
Pattchen, A., Quecksilber 166.
Patten, J., Eis 957.
Patterson, J., Invertzucker 742.
Paul, Homochinin 452.
Pauly, Invertzucker 743.
Pearce, R., Legierungen 179.
Pearson, J. T., Abfall 1187.
Pechiney u. Co., Zersetzungsofen 253.
— Chlor 254.
Peckolt, Thee 456.
Peipe, A., Ofen 602.
Pelerin, Wasser 946.
Pellet, H., Scheideschlamm 686.
— Scheidung 690.
— Raffinosenachweis 739.
Pelzer, F., Gas 1272.
Percy, Stahl 85.
Périssé, S., Eisen 76.
— Bronze 187.
Perissini, G., Wasser 938.
Perkin, A. G., Anthrachinonmono-
sulfosäure 551.
Perrenoud, P., Harzsäuren 462.
Perry, N. W., Iridium 179.
Peter, J., Essigsaures Zink 328.
Peter, O., Wein 797.
Petermann, A., Phosphorsäure 272.
Peters, Kupferproben 103.
Peters, E. D., Ofen 109.
Peterson, Zink 166.
Petrik, Wasser 944.
Petry, T., Sprengstoff 284.
Pettigrew, J., Zellstoff 1033.
Petzold, A., Wasser 942.
Peukert, W., Licht 1340.
Pfannenschmidt, Ammoniakwasser 226.
Pfeifer, F., Rübenhaltbarkeit 678.
Pfeiffer, Stickstoff 921.
Pflücke, G., Gas 1264.
Pfordten, O. v. d., Schwefelwasser-
stoffgas 221.
— Absorptionsmittel 423.
Pick, Farbstoffe 518. 519.
Pickering, S., Fett 1082.
Pickering, S. U., Natriumsulfat 240.
Pictet, R., Eis 957.
Piefke, C., Filter 940.

- Pielsticker, C. M., Eisen 85.
 Pieper, H., Lampe 1260.
 Pierce, H. M., Gas 1309.
 Pierrugues, Gas 1308.
 Pigeon, Lampe 1259.
 Pintsch, J., Ofen 133.
 Pittuch, F. W., Kupfer 114.
 Plaats, J. D. van der, Kohlenstoff 345.
 Plagge, Desinfection 1193.
 Planchon, G., Pfeffer 916.
 Platz, B., Roheisen 50.
 Plugge, P. C., Strychnin 456.
 — Anthromedotoxin 449.
 Pochin, H. D., Bessemerbirne 81.
 Pöschel, L., Wasser 946.
 Poleck, Th., Bleiessig 320.
 — Holz 1197.
 Pollack, H., Gas 1276.
 Pollack, K., Lampe 1259.
 Poncy, C. de, Methylalkohol 436.
 Ponsard, A., Stahl 85.
 Popp, V., Licht 1293.
 Portele, K., Maisstärke 654.
 Posepny, F., Erzlagerstätten 133.
 Possoz, A. L., Melasse 716.
 Post, T., Papier 1048.
 Pourcel, A., Ferromangan 80.
 Praël, E. A., Copaiva 462.
 Pratt, Sodalaugen 241.
 Pratt, J. W., Platingeräthe 394.
 Prause, A., Bleiweiss 322.
 Precht, H., Phosphorschlacke 25.
 — Kali 234.
 Preece, W. H., Licht 1225.
 Preibisch, C. E., Färben 979.
 Preising, C., Zucker 687.
 Prescott, C. O., Aether 437.
 Preussger, T., Presshefe 790.
 Price, A. P., Entzinnen 174.
 — Ammoniak 227.
 Prinz, G., Gerstenabschneider 305.
 Prior, E., Bier 854.
 Priwoznik, E., Stahl 11.
 Probert, E., Silber 153.
 Procter, H. R., Gerbstoff 1162.
 Präber, G., Schlempe 883.
 Propfe, H., Wasserglas 584.
 Pruss, G., Quecksilberwerke 165.
 — Zink 166.
 Przibilla, E., Wasser 942.
 Püschner, J., Horn 1149.
 Püttner, E. v., Magnesium 100.
 Pundy, H., Eisen 53.
 Pym, G., Laterne 1260.
 Quaglio, J., Ofen 133.
 — Gas 1273.
 Quarez, Filter 697.
 Rabitz, C., W., Filter 940.
 Racymäcker, Zucker 703.
 Radziszewski, B., Nitrile 473.
 Ramsay, Bleikammer 212.
 Ramsay, W., Dampfbad 377.
 Randolph, N. A., Thermostat 372.
 Ransome, F., Cement 633.
 Rasch, E., Papier 1039.
 Rathbone, Amalgamationsprocess 153.
 Rau, H. M., Indigo 530.
 Raupenstrauch, C. A., Salz 230.
 Rawson, C., Indigo 531.
 Raydt, W., Kohlensäure 946.
 Rayleigh, Elektrizität 1337.
 Reber, C., Beize 997.
 Rechenberg, C. v., Brennwerth 347.
 Ree, A., β -Sulfophthalsäure 550.
 Regnault, J., Chloroform 437.
 Reichardt, Wasser 938.
 Reichert, C., Polarimeter 406.
 Reichling, R., Papier 1040.
 Reinecke, Stärke 648.
 Reinecken, F. A., Entzinnen 173.
 Reinhard, H., Luft 1323.
 Reinhardt, A., Gase 327.
 Reinhardt, C., Mangan 14.
 — Eisen 18.
 — Spirituslampe 376.
 — Kautschuk 1144.
 — Kohle 1224.
 Reinherz, H., Bioxypyrenchinon 538.
 Reinicke, Gerste 810.
 Reinke, O., Brauwasser 833.
 — Bier 848.
 — Stickstoff 853.
 Reimann, W., Zucker 702.
 Reimer, C. L., Fett 1083.
 Reinsch, P. F., Kohle 1205.
 Reisert, W., Wismuth 324.
 Reitmair, O., Stickstoff 926. 1185.
 Reitz, Th., Bronze 188.
 Rempel, R., Druckflasche 395.
 — Keimprobe 806.
 — Spiritus 880.
 Renz, Ch., Wasser 944.
 Retter, A., Spiritus 871.
 Reuss, K., Aluminiumsulfat 305.
 Reyer, E., Erzlagerstätten 133.
 Rheinische Hartgummifabrik, Gummi 1149.
 Richter, P. v., Gas 1275.
 Rickmann, J. P., Bleichen 966. 968.
 Riedel, W., Hygrometer 424.
 Riegermann, A., Lampe 1226.
 Riehm, P., Chinolin 479.
 Riekes, W., Trocknen 683.
 Riley, J., Kupolofen 35.
 — Herdschmelzprocess 54.

- Rillieux, R., Brüden 702.
Rimpan, W., Rüben 677.
Rincklake, A., Lampe 1254.
Ripberger, Nahrung 904.
Ritter, E., Zellstoff 1037.
Robert, W., Farbstoff 528.
Roberts, F., Pulver 279.
Roberts, W. Ch., Nickelmünzen 180.
Robertshaw, Färben 973.
Robertson, J. H., Sprengstoff 293.
Roca, F., Dynamit 285.
Rockwell, L. B., Stahl 62.
Röchling, Koks 1223.
Römer, H., Amidoalizarin 551.
Röntgen, W. C., Schmiermittel 1117.
Röper, P., Holz 1194.
Röse, B., Käse 898.
Rösicke, Bier 810.
— Hopfen 842.
Rösler, L., Wein 801.
Rössler, C., Bleiprobe 123.
Rössler, H., Thon 595.
— Schmelzofen 392.
Röttger, Pfeffer 917.
Röttger, E., Kali 234.
— Schleuderapparat 703.
Rohn, G., Garn 982.
Rohrmann, L., Thonröhren 600.
Roll, G., Pfefferminzöl 459.
Romm, G., Evonymin 454.
Roosen, A. R., Fleisch 904.
Rosa, A., Salpetersäure 263.
Rosenthal, C., Aluminiumsulfat 307.
Rosenthal, L., Cement 636.
Rosetti, Ch. de, Erdöl 1315.
Rosing, G., Bier 849.
Ross, O. C., Elektrizität 1337.
Rossmässler, Erdöl 1317.
Roth, C., Fett 1107.
Rothe, H., Eis 949.
Rotondi, Seife 1136.
Rotten, M., Abwasser 1193.
Rotter, M., Schleuder 702.
Rouart, Fleisch 902.
Routledge, Zellstoff 1036.
Rowell, W. A., Strontium 319.
Rowold, C., Kohle 1213.
Rucks, C. R., Trocknen 982.
Rudolf, J., Indigo 531.
Rudolphi, O., Butter 894.
Ruffle, J., Superphosphat 274.
Russel, E. H., Silber 152.
Rustenbach, A., Colonnenverdampf-
apparat 701.
Rzehak, E., Stroh 969.
Saare, O., Stärke 648.
— Presshefe 789.
Sacc, Baumwollsaamen 917.
Sachse, C., Koks 1216.
Sackville, L. S., Boraxlager 344.
Särnström, Stahl 9.
Salamon, A. G., Bierhefe 791.
Salisbury, S. C., Gas 1274.
Salkowski, E., Dünger 1184.
Salm, Ammoniak 226.
Saltery, J., Goldkoppe 155.
— Kohle 1212.
Salzmann, Ch., Destillation 874.
Sanborn, Milch 889.
Sankey, H. R., Druck 200.
Sarnow, C., Thon 599.
Sauerland, E., Ozokerit 1243.
Savelsberg, J., Kesselstein 942.
Saytzew, A., Wachs 1236.
Schaal, E., Erdölsäuren 442.
Schäffer, Heizung 1325.
Schär, E., Nux vomica 456.
Schaffer, F., Wein 796.
Scharrer, Ch., Gas 1272.
Scheibler, C., Monostrontiumzucker
721.
— Raffinose 737.
— Zuckerarten 765.
Scheidel, A., Vanillin 488.
Scheidhauer, R., Feuerfeste Stoffe 595.
Scheidt, M., Papier 1040.
Schelling, F., Wasser 944.
Schenek, Elektrizität 1338.
Schenk, B. v., Zündholz 1333.
Schenkenhofer, J., Pausen 1075.
Scherer, C., Filtersäcke 697.
Scherff, L., Milch 889.
Schernthanner, A., Wässerungsbetrieb
230.
Scheurer, A., Küpe 1020. 1023.
Scheurer-Kestner, Schwefel 210.
— Brennwerth 361.
— Dampfkessel 1295.
Schiff, H., Asparagin 449.
— Gas 1279.
Schiff, R., Spec. Gewicht 401.
— Thiophen 478.
Schilcher, J., Mälzerei 815.
Schilling, B., Kautschuk 1144.
Schirmer, Schwefligsäurearbeit 691.
Schischkoff, Milch 889.
Schlagdenhauffen, Gummi 1142.
Schlickeysen, Ziegelpresse 600.
Schlickum, Arsen 325.
Schlieper, A., Druck 1017.
Schliva, R., Eisen 83.
Schlösing, Th., Magnesia 298.
Schlösser, E., Flugstaub 143.
Schmelck, L., Erdöl 1251.
Schmid, E., Oel 1118.

- Schmid, H., Beize 983.
 — Chrombeize 995. 1013.
 — Druck 1021.
 Schmidhammer, W., Hochofen 26.
 Schmidt, A., Terracotta 600.
 — Spiritus 878.
 Schmidt, A. R., Salz 230.
 Schmidt, C., Flamme 1333.
 Schmidt, Ch. E., Fett 1116.
 Schmidt, E., Coffein 450.
 Schmidtborn, Th., Salmiak 227.
 Schmitt, Ch. E., Butter 894.
 Schmitt, R., Salicylsäure 490.
 — Carbonaphtol 491.
 Schneider, A., Kochen 1080.
 Schneider, B., Gerstenprober 805.
 — Lampe 1256.
 Schneider, Ch., Dünger 1183.
 Schneider L., Wolframeisen 19.
 — Zink 166.
 — Ferrochrom 180.
 — Salz 232.
 — Wolframit 319.
 Schnell, A., Quellstock 810.
 Schnittger, K. C., Farbe 1137.
 Schönberg, Feuer 1337.
 Schöpfleuthner, F. A., Vorlage 389.
 — Festigkeit 963.
 Scholvien, A., Kohlensäure 333.
 Scholvien, L., Knallnatrium 278.
 Schoop, P., Strychnin 456.
 — Fuchsinfabrikation 500. 507.
 Schott, O., Glas 573.
 — Cement 623.
 Schramm, J. Bromiren 473.
 Schrodtt, Milch 888.
 Schröder, C. D. A., Nitroglycerin 284.
 Schröder, F., Chlorwasserstoffsäure 248.
 Schröder, J. v., Gerbstoff 1156.
 Schröder, H., Bier 849.
 Schröder, M., Schwefel 207.
 Schröter, O., Vorwärmer 942.
 Schubert, Dicksaft 689.
 Schubert, M., Papier 1048.
 Schüchtermann, H., Schlacke 23.
 Schülke, J., Brenner 1288.
 Schüller, W., Wachs 1235.
 Schuller, A., Destillation 391.
 Schulz, F. A., Kohle 1212.
 Schulz, H., Invertzucker 744.
 Schulze, Thermoregler 367.
 Schulze, B., Keimversuch 811.
 Schulze-Berge, H., Glas 577.
 Schulze-Berge, P., Eisen 81.
 Schulze, E., Zuckerrohr 761.
 — Käse 898.
 — Glutamin 754.
 Schulze, E., Futter 919.
 Schulze, K. E., Theer 470. 1282.
 — Thiophen 475.
 Schupp, R., Diffusionsbatterie 683.
 Schuster u. Bär, Lampe 1226.
 Schwabe, Kühlschiff 846.
 Schwackhöfer, F., Brennwerth 355.
 Schwarz, A., Diffusion 683.
 Schwarz, C., Alunit 304.
 Schwarz, H., Zündholz 1333.
 — Mosaik 569.
 Schwarz, M., Bier 849. 855.
 Schweissinger, O., Strychnopräparate 456.
 Schwintzer, Lampe 1226.
 Schwitzer, H., Chrombeize 988.
 Schwirkus, A., Eis 951.
 Scott, A. E., Gold 160.
 Seale, Th., Wasser 942.
 Sech, H., Waage 345.
 See, Ofen 1332.
 Seeborn, H., Stahl 62.
 Seebold, Zündholz 1333.
 Seeger, J., Fett 1107.
 Seemann, B., Seife 1127.
 Seger, H., Wärme 370.
 — Kaoline 586.
 Seidel, C. Th., Backherd 648.
 Sekerka, J., Rüben 678.
 Selion, Elektrizität 1338.
 Selwyn, J. H., Gas 1315.
 Semal, A., Lack 1140.
 Senff, M., Holzdestillation 433.
 Seltsam, F., Knochen 1076.
 Selve, G., Zinklegirung 186.
 Seubert, K., Analyse 420.
 Seyfert, F., Stickstoff 922.
 Sharples, S. P., Blei 142.
 Shaw, Th., Legirung 188.
 Shearer, A., Schwefel 208.
 Shedlock, J., Eisenerze 34.
 Sheehan, Eisen 62.
 Shenstone, W. A., Salz 344.
 — Strychnin 456.
 Shimoyama, J., Chinin 450.
 Short, F. W., Chloral 437.
 Sickel, Zucker 754.
 Siczynski, Wasser 946.
 Sidersky, D., Zucker 724.
 Siebold, L., Farbholzextracte 494.
 Siegelkow, C., Leder 1171.
 Siemens, C. W., Lampe 1282.
 — Generator 1299.
 Siemens, F., Hartglas 579.
 — Flusseisen 34. 64.
 — Lampe 1283.
 — Gasfeuerung 1302.
 — Gasofen 1329.

- Siemens, W., Licht 1340.
 Siemens und Halske, Quecksilberluft-
 pumpe 402.
 Silber, P., Pyridin 455.
 Silberberg, R., Beize 994.
 Simand, F., Gerbbrühe 1166.
 Simon, H., Koks 1224.
 Simpson, A. H., Glas 582.
 Simpson, J., Gold 161.
 — Soda 245.
 Simpson, J. W., Kupfer 111.
 — Gold 161.
 Sire, G., Hygrometer 425.
 Sjöberg, R., Sprengmittel 283.
 Skraup, Z. H., Cocain 453.
 — Parachinanisol 481.
 Slater, J. W., Abwasser 1192.
 Smith, H. E., Palmitin 1236.
 Smith, J., Entzinnen 173.
 Smith, R. H., Fett 1100.
 Smith, Th., Koks 1217.
 Smith, W., Koks 1224.
 — Paraffin 1241.
 Smolka, A., Mangan 17.
 Société acieries, Koks 26.
 Société agglomérés métalliques, Schleif-
 mittel 639.
 Société Cail, Zuckerrohr 680.
 Société Ferro-Nickel, Ferroneusilber
 188.
 Société de Javel, Schwefelsäure 218.
 Société de Maltose, Maltose 827.
 Société de raffinage de Melasse, Saft-
 reinigung 685.
 Société des Poudres, Sprengmittel 288.
 Société des Raffineries de sucre,
 Zuckersaftreinigung 695.
 Société matières colorantes, Azofarb-
 stoffe 541.
 — Farbstoffe 496.
 Société Ougrée, Kohle 1211.
 Société Tannique, Gerbstoff 1153.
 Soderini, M., Gypsabguss 638.
 Söhlmann, Kerze 1247.
 Solminihac, Leder 1178.
 Solvay, E., Salzsäure 248.
 — Chlor 250.
 Sommer, A., Phosphorsäure 265.
 Somzée, L., Brenner 1291.
 Sonnenschein, A., Wein 797.
 Sonntag, J., Majolika 597.
 Sonstadt, E., Fleisch 905.
 Sostegni, L., Reisstärke 660.
 — Holz 1205.
 Soulages, Erze 135.
 Soxhlet, Stärke 864.
 — Schlempe 882.
 Sparks, E. G., Papier 1047.
 Speckhart, H., Probenehmer 345.
 Spiegel, A., Azofarbstoffe 544.
 Spielberg, W., Zucker 762.
 Spitta, R., Leder 1178.
 Spohr, J., Zucker 753.
 Spoor, D. M., Maschine 644.
 Spoor, J. L., Portlandcement 630.
 Squibb, Coca 452.
 Squibbs, Aether 437.
 Squire, Ch. R., Amalgamation 156.
 Stade, G., Diffusion 761.
 Städel, W., Xylidin 487.
 Stafford, J. E., Abfall 1187.
 Stahl, J. Ch., Fett 1116.
 Stamm, A., Sauerstoff 329.
 Stammer, K., Zucker 729, 744.
 Stange, G., Kohlensäure 333.
 Starck, L., Leder 1178.
 — Gas 1274.
 Stearn, C. H., Quecksilberluftpumpe
 404.
 Stebbins, J. H., Farbstoff 495.
 — Stickstoff 923.
 Steel, R. E., Beize 1010.
 Steffen, C., Zucker 703.
 Steffens, F., Docht 1254.
 Steinäcker, B. v., Ofen 517. 605. 607.
 — Glasofen 577.
 — Brenner 1294.
 Steinau, R., Ziegelpresse 600.
 Steinecker, A., Doppeldarre 820.
 Steiner, E., Vergolden 197.
 Steinle, G., Elektrizität 1337.
 Steinmüller, Fett 1078.
 Stelling, Phosphat 274.
 Stenglein, Maische 865.
 Stephan, A., Samenhefe 790.
 Stern, Vernickelung 197.
 Sternberg, A., Rhodan 447.
 Sterne, L., Wasser 942.
 Stetefeldt, C. A., Silbererze 144.
 Stevenson, J. C., Soda 245.
 Stewart, D., Schleuderapparat 703.
 Stockmeier, H., Oel 1136.
 Stöckmann, C., Bessemerprocess 82.
 — Mangan 98.
 Stohmann, F., Calorimeter 347.
 Stokes, A. W., Milchzucker 765.
 Stolba, F., Vitriolstein 316.
 — Nickelapparate 394.
 — Silicate 589.
 Stolz, J., Färben 970.
 Stolze, Photographie 1063.
 Stoney, G. J., Maasse 345.
 Storch, J., Chlorozon 256.
 Stracciati, E., Erdöl 1248.
 Strattan, Laterne 1260.
 Strohmer, F., Wein 798.

- Stuart, Sodaofen 243.
 Studer, H., Lampe 1285.
 Sturm, E., Ofen 1327.
 Stutzer, A., Saccharin 767.
 — Fleisch 905. 906.
 — Stickstoff 926.
 Sukow, P., Metallbleche 196.
 Suckow, A., Kohle 1215.
 Suida, W., Alizarinroth 1000.
 Sukup, J., Osmose 716.
 Sulzer, Gebr., Trocknen 977.
 Sundell, A. F., Luftpumpe 406.
 Sutherland, W. F., Gas 1308.
 Svenson, Lampe 1254.
 Symons, Kupfer 111.
 Szymansky, F., Pepton 812. 826.
 — Malz 826.
- Täubner, E., Harmin 494.
 Takajama, Thee 908.
 Tamman, Fluor 344.
 Tanret, Ch., Vincetoxyn 456.
 Taquet, Ch., Chlor 252.
 Taylor, J., Chlor 256.
 — Wasser 942.
 Taylor, Th., Butter 894.
 Taylor, W. J., Hochofen 26.
 Tedesco, A., Milchglas 573.
 Tedesko, Rüben 682.
 Terreil, Wein 800.
 Terrisse, A., Naphtoleosin 549.
 Tessmer, H., Phenylcyanat 475.
 Tetmajer, Cement 628. 630.
 Theisen, E., Eindampfapparat 379.
 381.
 — Bier 849.
 Thenot, Amalgamator 158.
 Thiéblemont, O., Kohlungsmittel 34.
 Thiele, A., Ofen 602.
 Thiessen, C. J., Rübenwaschmaschine 680.
 Thiollier, Metall 1339.
 Thörner, W., Milch 890.
 — Wasser 936.
 Thomas, G. S., Schlacke 22.
 — Natrium 179.
 Thomas, H. W., Wismuth 175.
 Thomas, Ph., Phosphat 266.
 Thomlinson, Phosphat 266.
 Thompson, C., Bessemererei 80.
 Thompson, J. B., Bleichen 966.
 Thomsen, A., Phosphorsäure 272.
 Thomsen, W., Kautschuk 1142.
 Thomson, A., Eisenbestimmung 310.
 Thomson, Schwefelsäure 216.
 Thomson, R. T., Indicator 410.
 Thonwaarenfabrik Schwandorf, Thon 603.
- Thorp, Th., Brenner 1286.
 Thümen, F. v., Hemlock 1151.
 Thümmel, Soda 240.
 Thyss, J., Bleikammer 216.
 Tichomiroff, Bleiche 968.
 Tietz, H., Zuckerplatten 705.
 Tilden, W. A., Gyps 300.
 — Salze 344.
 Tissandier, Gase 327.
 Toepffer, Cementprobe 613.
 Tollens, B., Zucker 730.
 Tolmey, F., Ocker 344.
 — Asphaltbraun 558.
 Tomkins, A. S., Malzdarre 821.
 Tommasi, D., Licht 1293.
 — Elektrizität 1338.
 Townsend, J., Sulfat 249.
 Trappen, A., Kleinbessemererei 80.
 Trasenster, P., Eisen 3. 27.
 Traub, M. C., Indicator 409.
 Trautwine, J. C., Cementmörtel 633.
 Trauzl, J., Schlagwetterfrage 293.
 Tremsal, E., Wolle 960.
 Tretrop, F., Teigknetmaschine 644.
 Treumann, J., Anstrich 1137.
 Trimble, H., Brasilinholzextract 494.
 Trobach, K., Melasse 724.
 Troilius, M., Eisenoxydul 12.
 Trotha, T. v., Feuer 1336.
 Truhlar, Ausscheideverfahren 720.
 Tscheuschner, E., Glassätze 560.
 — Glasseide 583.
 Tschirch, Stärke 649.
 Tümping, A. v., Dünger 1184.
 Tunner, P. v., Kleinbessemererei 81.
 Turner, A. D., Lampe 1256.
 Turner, Th., Eisen 7. 10.
- Uhland, W. H., Stärke 659.
 Ulbricht, R., Normallösung 409.
 — Spiritus 873.
 — Gerbstoff 1163.
 Ulrich, E., Druckblau 1017.
 Ulrich, M., Vanillin 489.
 Underwood, G. H., Indigo 1023.
 Unger, B., Kautschuk 1144.
 Urbanitzky, Backofen 647.
 Urech, F., Zucker 753.
 Urquhart, Erdöl 1316.
- Vacherot, M., Gas 1260.
 Vanduzen, E. W., Wasser 942.
 Vaughan, Käse 399.
 Velej, V. H., Thermoregulator 372.
 Venable, Wasser 938.
 Venator, W., Molybdänrückstände 343.
 Vendt, Feuer 1336.

- Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Azofarbstoffe 542.
 Vereinigte Fabriken Leopoldshall, Schönit 232.
 Vérel, W. A., Kupferstein 112.
 Versen, B., Bessemerbirne 76.
 Vessier, H., Papier 1040.
 Vicars, J., Zwieback 644.
 Vieille, Brennwerth 354.
 Vieth, P., Milch 893. 900.
 Vignon, L., Azofarbstoffe 540.
 Vignon, P., Eisenoxyd 309.
 Ville, J., Maassanalyse 410.
 Vincent, A., Färben 978.
 Vincent, C., Eis 958.
 Vincent, P., Dachziegel 600.
 Vinchon, A., Fett 1097.
 Violette, Ch., Fett 1097.
 Virneisel, L., Stärke 659.
 Vitali, Aether 436.
 Vivian, S., Hämatit 3.
 Vivien, Zucker 726.
 Vogel, H., Bier 855. 856.
 Vogel, H. W., Photographie 1061. 1067.
 Vogel, M. B., Antimon 327.
 Vogt, J. H. L., Schlacken 139.
 Vohwinkel, Elektrizität 1338.
 Voigt, C. H., Futter 919.
 Voigtländer, Photographie 1061.
 Vollhard, J., Thiophen 476.
 Vollmar, J. P. A., Schimmel 848.
 Vulpius G., Arbutin 449.
 Vyvere, van de, Wasser 933.
 Wackenhuth, F. C., Hefe 790.
 Wackenroder, B., Strontiumcarbonat 301.
 Wähner, A., Abdampfen 378.
 Wagner, A., Osmose 716.
 Wagner, L. v., Stärke 658.
 Wagner, P., Kartoffeln 913.
 Wagner, Th., Kerze 1247.
 Wainwright, J. H., Morphin 454.
 Walker, A. O., Hüttenrauch 142.
 Walker, S., Färben 974.
 Walker, W. Th., Gas 1271. 1272.
 — Erdöl 1313.
 Wallach, O., Terpen 460.
 Wallensteiner, J., Bürette 347.
 — Glasköpfe 572.
 Walter, J., Exsiccator 385.
 Walter, K., Trocknen 386.
 Walter W., Wasser 943.
 Warburg, E., Glas 584.
 Warrington, R., Salpetrigsäure 264.
 — Boden 1183.
 — Stickstoff 923.
 Warren, R. W., Dynamit 293.
 Wartha, V., Glas 582.
 Watt, A., Schleuderapparat 368.
 Weber, L., Licht 1229.
 Webster, J., Wismuthbronze 184.
 Weck, F., Gas 1272.
 Wecker, A., Essig 441.
 Wegmann, Th., Thon 602.
 Wehner, F. J., Lampe 1254.
 Weidel, H., Theer 484.
 Weigel, Ammoniak 228.
 Weigelt, C., Kunstwein 797.
 Weigert, L., Kellerwirthschaft 801.
 Weigl, J., Verdampfapparat 698.
 Weikart, W., Lampe 1256.
 Weimer, Winderhitzer 25.
 Wein, E., Maltose 674.
 Weinberg, A. M., Kaolin 585.
 Weinlig, Hochofen 26.
 Weinreb, C., Phenol 470.
 — Kryolithglas 573.
 — Chrombeize 991.
 Weiske, H., Baumwollsaamen 917.
 Weldon, W., Soda 238. 246.
 — Chlor 255.
 Wellmann, S. T., Kalkbrennen 634.
 Wells, J. S., Phosphorsäure 274.
 Wellstein, H., Fett 1087.
 Weltz, C., Gold 155.
 Welz, E., Eis 953.
 Wendt, A., Schmelzofen 26. 109.
 Wenham, F. H., Lampe 1288.
 Werner, Zucker 727.
 Werner, H., Teigknetmaschine 644.
 Wernike, A., Diffusionsgefäß 681.
 — Pichapparat 849.
 Werth, Gussstahl 9.
 Weselsky, Farbstoff 524.
 Westmann G. M., Zink 168.
 Westphal, Ch., Brenner 1290.
 Welton, H., Pipette 346.
 Wever, A., Färben 971.
 Weyr, F., Ausscheidung 720.
 — Osmose 716.
 Whaite, Ch. N., Milchsäure 442.
 Wheelwright, Zellstoff 1033.
 Whiteley, Fleisch 904.
 Whitley, N., Stahl 89.
 Wibel, F., Thon 599.
 Wiebe, H. F., Thermometer 1234.
 Wiesner, Gährung 793.
 Wikart, A., Fleisch 904.
 Wilbaur, A., Papier 1040.
 Wilber, F. A., Wasser 940.
 Wild und Wessel, Lampe 1256.
 Wiley, H. W., Zuckerindustrie 762.
 — Milch 889.
 Wilfarth, H., Stickstoff 924.
 Wilke, P., Maische 570.

- Will, H., Hefe 781.
Will, W., Naringin 454.
— Fett 1083.
Willemer, Bier 855.
Williams, G., Zinkstaub 322.
Williams, R., Anilinhydrochlorat 509.
Williams, W. J., Redondaphosphat 268.
Williamsen, T., Bessemerprocess 76.
Willoughby, Schwefelsäure 212.
Wilm, Fett 1082.
Wilm, Th., Platinerz 176.
Wilson, Eisen 54.
— Gas 1308.
Wilson, H., Firniss 1140.
Wilson, J., Kaliumchlorat 260.
Wimpf, Heber 366.
Windhausen, Eis 951.
Winkler, Cl., Arsenigsäure 324.
— Normallösung 409.
— Gasanalyse 418.
Wiswell, Silber 160.
Witherow, Schlacke 77.
Witt, O. N., Toluol 485.
— Xylidin 487.
— Farbstoffe 525. 553.
— Azofarbstoff 545.
— Färberei 984. 1023.
Witte, F., Licht 1293.
Wittelshöfer, Braugerste 807.
Wittkowski, C., Holz 1200.
Wittmann, B., Bessemerprocess 76.
Witz, A., Wärme 354.
Wobbe, J. G., Brenner 1294.
— Ofen 1331.
Wohlwill, Kupfer 120.
Wolf, J., Beize 998.
Wolff, C. H., Milch 892.
Wolff, F. M., Salz 230.
Wolff, J., Ausscheidung 721.
Wolff, N., Eisenerze 12.
Wolff, W. F. v., Sprengpulver 284.
Wolff u. Comp., Gas 1278.
Wollny, E., Rüben 677.
Wollny, R., Lösen 364.
— Destillation 387.
Wolters, Cement 632.
Wood, Wasser 942.
Woodbury, Schmieröl 1118.
Woodbury, C. J. H., Feuer 1336.
Wood Upton, Wärme 1234.
Wrede, Rübenanbau 675.
Wright, W. L., Gas 1270.
Wroblewski, L. v., Sauerstoff 331.
Wüstenhagen, L., Brüden 700.
Wulff, L., Zucker 702.
Wulff, Th., Wasser 945.
Wybauw, Licht 1231.

Yale, R. H., Trockenapparat 763.
Yaryan, H. T., Fett 1087.
York, L., Gas 1309.
Yoshida, H., Oel 1090.
Young, E. B., Indigo 531.
Young, Th. G., Zellstoff 1033.
Yvon, Exsiccator 385.

Zabel, A., Verdampfen 378.
Zapotil, Osmose 718.
Zdziarski, Aluminium 102.
Zenger, Ch. V., Spectrum 406.
Zetsche, P., Gussblock 49.
Ziegeler, G. A., Phosphorsäure 265.
Ziegler, Kerze 1247.
Zillessen, Färben 975.
Zimmer, C., Harz 1140.
Zimmermann, Fütterung 727.
Zimmermann, J., p-Nitrobenzylidenchlorid 473.
Zimmermann, O., Filterpresse 385.
Zimmermann, Th., Kesselstein 94.
Zsigmondy, R., Glycerin 1103.
Zürcher, K., Anilinschwarz 1031.
Zürrer, R., Carvol 458.
Zulkowsky, K., Hallogene 261.
Zwick, W., Stärke 969.
Zwillinger, A., Kohle 1215. 1082.
-

Sach-Register.

- Abdampföfen 381.
Abfälle 1181. 1187.
Abfalllauge 1181.
Abfallsäuren 468.
Abietinsäure 462.
Abwasser 1191.
Acetondicarbonsäure 448.
Aconitin 448.
Adlerfarn 1183.
Aether 436.
Aetherische Öle 457.
Aethylviolett 516.
Aethylweinsäure 1018.
Aetzbaryt 304.
Aetzen von Messing 200.
Aetznatron 241. 1200.
Ahornzucker 762. 763.
Alaskait 175.
Albumin 1182.
Alizarinblau 551.
Alizarinblau S. 1015. 1028.
Alizarindruck 1030.
Alizarinroth 1000.
Alkalirückstände 245.
Alkalisulfoleate 221.
Alkoholbleipolarisation 734.
Alkoholbreipolarisation 729.
Aloe 915.
Alstonia 1142.
Aluminium 101. 1338.
Aluminiumalizarat 1001.
Aluminiumbronze 102.
Aluminiumüberzug 605.
Aluminiumsulfat 305.
Alunit 304. 1200.
Amalgamation 153. 157.
Amalgamator 158.
Amide 473.
Amidoalizarin 551.
Amidogene 282.
Ammoniakdestillationsapparat 224. 226.
Ammoniakeismaschine 951.
Ammoniakgewinnung 223. 227.
Ammoniakprocess 237.
Ammoniaksalze 229. 1200.
Ammoniakwasser 226.
Ammoniumsulfat 227. 1200.
Anapoklitische Prisma 406.
Andromedotoxin 449.
Anilinchlorat 509.
Anilinschwarz 978. 1031.
Anlassen 71. 73.
Anlasstemperatur 86.
Anode 118.
Anstrich 1137.
Anthracen 466.
Anthracenprüfung 466.
Anthrachinolin 537.
Anthragallol 554.
Antimerulian 1199.
Antimonbeize 983.
Antimonbestimmung 175.
Antimonglanz 175.
Antimonglycerin 985.
Antimonoxalat 982.
Antimonsaures Kali 327.
Antimonverbindungen 327.
Apocinchen 452.
Apomorphinlösung 449.
Arabischgummi 1180.
Aräometer 401.
Arbutin 449.
Arlberger Dynamit 282.
Arsendarstellung 324.
Arsenigsäure 324.
Arsennachweisung 324. 325.
Arsensäureverfahren 499.

- Arsensaure Salze 324.
 Asclepiasrinde 456.
 Asparaginsäure 449.
 Aspergillus oryzae 792.
 Asphalt 1159.
 Asphaltbraun 558.
 Atropa belladonna 450.
 Auslaugeapparat 365.
 Ausscheideverfahren 718. 720. 721.
 Avesguano 271.
 Azofarbstoffe 539. 540. 541. 542. 543.
 544. 545. 546.
 Azonaphtolfarbstoff 538.
 Azotine 282.
 Azyline 511.
- Backofen 647.
 Bakterien 832. 846.
 Balata 1142.
 Baräometer 1280.
 Basalt 638.
 Basische Tiegel 44.
 Basischer Herdschmelzprocess 55.
 Basisches Verfahren 81.
 Bassiagummi 1142.
 Baumwolle 962.
 Baumwollsamensamen 917.
 Baumwollsamensamenöl 1084.
 Bauxit 306.
 Beegerit 175.
 Beinbleiche 1149.
 Beizen 442. 982. 994.
 Beleuchtung 1247. 1251. 1282.
 Bengalische Flammen 1333.
 Benzalaldehyd 473.
 Benzidinfarbstoff 539.
 Benzidinsulfon 517.
 Benzinlampe 1259.
 Benzoësäure 470.
 Benzoësäureanhydrid 442.
 Benzonitril 474.
 Benzoylacetone 473.
 Benzoylaconin 448.
 Benzoylchlorid 442.
 Benzoylecgonin 453.
 Benzylmethylanilin 495.
 Berberin 450.
 Bergamottöl 460.
 Berieselung 1191.
 Berlinerblau 448.
 Berthelot'sche Bombe 354.
 Bessemerbirne 76. 80.
 Bicuhybafett 1084.
 Bierbrauerei 801.
 Bierconservierung 334.
 Biergährung 848.
 Bierhefe 791.
 Bierstatistik 858.
- Biertreber 836. 837. 882.
 Bieruntersuchung 853.
 Bioxypyrenchinon 538.
 Birnfutter 76.
 Bismarckbraun 510.
 Bisquit 644.
 Bitartratanalyse 445.
 Blasenstahl 67.
 Blattgold 145.
 Bleiacetat 320.
 Bleichen 961. 965. 1040.
 Bleichen, elektrische 967.
 Bleichflüssigkeit 257.
 Bleichversuche 259.
 Bleikammer 213.
 Bleikrystallglas 564.
 Bleiprobe 123.
 Bleirauch 133.
 Bleischlacke 139.
 Bleisulfat 145.
 Bleisuperoxyd 320.
 Bleiweiss 320. 321. 322. 1201.
 Blendrösten 168.
 Blut 406.
 Blutdünger 1181.
 Blutlaugensalz 448.
 Blutlaugensalzbeize 997.
 Bockshornsamensamen 456.
 Borax 344.
 Brasilin 494.
 Brasilinholzextract 494. 1201.
 Braunes Cacaopulver 282.
 Braunkohle 1212.
 Braunkohlenindustrie 1237.
 Braunkohlentheeröl 1107.
 Brauwasser 832.
 Brechweinstein 983.
 Brenner 377.
 Brennstoff 1205.
 Brennwerth 347. 1207.
 Brodgährung 644.
 Bromnachweisung 260.
 Bromsaures Natrium 262.
 Bromthiophen 477.
 Bronolith 283.
 Bronze 99. 106. 180.
 Bronzedenkmäler 192.
 Brucin 450. 455.
 Brüden 700. 702.
 Buchweizenmehl 641. 651.
 Büretten 345. 346. 347.
 Butter 890. 894.
 Butterprüfung 895.
 Buttersäureanhydrid 442.
 Byssus 961.
- Cacao 907.
 Cacaobutter 1093.

- Cachou 992.
Calcinirofen 244.
Calciumacetat 438.
Calciumphosphat 24. 266. 270.
Calciumsulfat 300.
Calorimeter 347. 1207.
Camelliaöl 1083. 1087.
Campheröl 460. 1090.
Canabis indica 450.
Caramel 884.
Carbaminsäure 410.
Carbanilamid 522.
Carboazotine 282.
Carbolsäure 465.
Carbonaphtolsäure 491.
Carmin 340.
Carminnakarat 492.
Carvol 458.
Carvoxim 458.
Caseïnkitt 1149.
Cassius'scher Purpur 339.
Catechine 558.
Cattimandao 1142.
Caustisches Natron 241. 1200.
Celluloid 1146.
Cement 606.
Cementfabriken 626.
Cementfälschung 619. 628.
Cementirungsprocess 66.
Cementmühle 606.
Cementprobe 609. 613. 623.
Cementstahl 65.
Cerise 504.
Chinaalkaloide 450.
Chinaldinmonosulfosäure 536.
Chinen 452.
Chininbestimmung 451.
Chinolin 478. 488.
Chinolinabkömmlinge 532.
Chinolindisulfosäure 535.
Chlor 248. 399.
Chloral 437.
Chlorbestimmung 260. 399.
Chlorbleiche 965.
Chlorcalciumrückstände 252.
Chlorgewinnung 250. 252. 254. 255.
256.
Chlorindigo 529.
Chlorkalk 251. 260. 1201.
Chlormagnesium 254. 298.
Chloroform 222.
Chlorophyll 493.
Chlorozon 256.
Chlorwasserstoffsäure 248.
Cholin 837. 838.
Chromeisen 181.
Chromgrün 317.
Chromoxydbeize 987. 994. 1015.
Chromsäure 319.
Chromstahl 11.
Chrysen 487.
Chrysoidine 511.
Cichorien 907.
Cinchen 452.
Cinchonin 452.
Citronenöl 458. 459.
Clapp-Griffith's Process 78.
Cocain 453.
Cochenillecarmin 492.
Cölestin 301.
Coerulein 556.
Coeruleinpaste 557.
Coffein 450.
Colchicin 453.
Colophen 462.
Concentrationsapparate 218.
Concentrationsstein 110.
Conydrin 453.
Coniin 453.
Controlthermometer 370.
Conyryn 453.
Copaivabalsam 462.
Coprolithe 175. 266.
Cresylsäure 469.
Cumidin 486.
Cuprein 452.
Cuprohyposulfitdoppelsalze 149.
Curaçaophosphat 272.
Cyanbestimmung 424.
Cyanit 1337.
Cyanverbindungen 446.
Cyclamin 453.
Cymol 459.
Dampfcahou 992.
Dampfdichte 400.
Dampfkessel 1295. 1306. 1313. 1338.
Dannemoraeeisen 74.
Degras 1171.
Delta-Metall 182.
Desinfection 262. 1193.
Desmobakterium 1011.
Destillationsapparat 387. 388. 389.
Destillircolonnen 875.
Dextrin 663.
Dextrosebestimmung 672.
Diamant 7.
Diamidobenzophenon 519. 521.
Diamidooxysulfoorthotoluid 544.
Diaminnachweis 485.
Diastase 660.
Diazo-resorufin 525.
Dichtenbestimmung 401.
Dickmaischen 865.
Diffusion 680. 761.
Diffusionscontrolapparat 683.

- Digitalin 554.
 Dillöl 460.
 Dimethylanilin 496.
 Dimethylchlorparaphenyldiamin 525.
 Diorrexin 281.
 Dioxychinoline 536.
 Dissociation 393.
 Dolerit 638.
 Dolomit 638.
 Doppelschweissshtahl 65.
 Drehstahl 69.
 Druckblau 1017.
 Druckfestigkeit 141.
 Duboisin 454.
 Dünger 228. 248. 1181.
 Dulong's Formel 354.

 Edelstahl 46.
 Eichenholzextract 1155.
 Eindampfapparate 378. 379. 381.
 Eis 949.
 Eisen 1.
 Eisenbahnschienen 85.
 Eisenbestimmung 310.
 Eisenentphosphorung 60. 82.
 Eisenerze 1.
 Eisenerzuntersuchung 6.
 Eisengiesserei 35.
 Eisenmangane 313.
 Eisenreinigung 53.
 Eisenrohre 934.
 Eisenschutz 201.
 Eisentitration 19.
 Eismaschinen 951.
 Elektrizität 1337.
 Elektrische Beleuchtung 1339.
 Elektrische Gerberei 1179.
 Elektrolyse 89. 114. 120. 123. 160.
 170. 174. 197. 425. 519. 696. 967.
 Ellagsäure 553.
 Elutionslauge 876.
 Email cloisonné 583.
 Emaille 580.
 Entphosphorung 84.
 Entsilberung 112.
 Erdalkalienbestimmung 298.
 Erdöl 1107. 1201. 1247.
 Erdölfeuerung 1313.
 Erdöllampen 1251. 1254.
 Erdwachs 1243.
 Erigeronöl 460.
 Erntestatistik 929.
 Erythroextrin 663.
 Espir's Pulver 298.
 Essequibo 292.
 Essig 435.
 Essigherstellung 441.
 Essigprüfung 439. 441.

 Essigsäureanhydrid 442.
 Essigsaurer Amyläther 441.
 Essigsäures Zink 323.
 Eucalyptol 459.
 Eudiometer 420.
 Evonymin 454.
 Explosion 705.
 Exsiccator 384. 385.
 Extractionsgefäß 363. 364.
 Extractionsrückstand 141.
 Extrasolution 150.

 Fabrikationsunkosten 27. 78.
 Fäcalien 1183.
 Färbereiapparate 970.
 Farbbrühe 503.
 Farbholzextracte 494.
 Farbmalz 856.
 Felsensprengung 295.
 Ferro-Neusilber 188.
 Ferrochrom 180.
 Ferrocyanammonium 448.
 Ferromangan 17. 84. 90.
 Ferronickel 99.
 Ferulasäure 489.
 Fette 1077. 1082. 1087. 1201.
 Fettsäuren 1101. 1111.
 Fettuntersuchung 1090.
 Feuerfestigkeit 588.
 Feuerlöschgranaten 1336.
 Feuerung 1294.
 Fichtennadelöl 460.
 Fichtenrinde 1152.
 Filter 939.
 Filterpresse 367. 385.
 Filtrirapparat 364. 368.
 Filtrirpapier 366.
 Firniss 1137.
 Fischfutter 918.
 Fischöl 1088.
 Flammenmischung 100.
 Flammenschutz 1336.
 Flaschenglas 566.
 Flavanilin 538.
 Fleisch 902.
 Fleischextract 905.
 Flintglas 566.
 Flobert'sche Kapsel 292.
 Flughefe 848.
 Fluor 344.
 Flushed bars 67.
 Flusseisen 34. 54. 61.
 Flusseisenblech 76.
 Flussverunreinigung 1188.
 Formmaschine 49.
 Formsand 49.
 Frostbeständigkeit 592.
 Fuchsinfabrikation 499. 516.

Fuchsinprüfung 504. 508.
Füllmassemischmaschine 602.
Fuselöl 885.

Gärbottichkühlung 867. 875.
Gäbrkeller 847.
Gäbrung 668.
Galeerenöfen 204.
Gallein 552. 556. 1029.
Gallen 1151. 1201.
Gallocyanin 555. 1013.
Gallussäure 553. 554.
Garnfärberei 970. 976.
Garntrocknen 977.
Gasanalyse 91. 209. 393. 399. 410.
418. 420. 423. 1266.
Gasbrenner 1282.
Gasdruckregler 1279.
Gasentwicklung 327.
Gasfeuerung 1299.
Gasheizung 1328.
Gaskocher 1294. 1331.
Gasofen 1294.
Gasreduction 418.
Gasreiniger 1270.
Gasreinigungsmasse 447.
Gaswasser 227.
Gaupilat'scher Knallsatz 292.
Generatorgas 1299.
Gepresster Stahl 85.
Gerbbrühe 1166.
Gerberei 1150.
Gerbereistatistik 1181.
Gerbholzextracte 1155.
Gerbmittel 1151. 1201.
Gerbstoffbestimmung 1154. 1156.
Gerste 802. 808. 810. 812.
Gersteprüfung 804.
Geschützbronze 106.
Gewürzsprit 880.
Gichtgase 29. 30. 31.
Giesstrichter 49.
Giftige Farben 325.
Glanzstärke 969.
Glas 560.
Glasgespinnst 582.
Glasmalerei 582.
Glasmosaik 568.
Glasofen 577. 1303.
Glassätze 560.
Glasur 597. 598.
Glockenbronze 106.
Gloverthurm 212.
Glycerin 1102. 1201.
Glycerinbestimmung 1098. 1103.
Glycerinrückstände 943.
Glycosebestimmung 672.
Glühofen 392.

Glutamin 732. 754.
Goldfund 155.
Goldpurpur 335.
Goldrubinglas 569.
Goldsachen 180.
Goldscheidung 164.
Goldseifen 155.
Goldwäschen 155.
Gontard'sche Scheiben 388.
Gossypose 738.
Granite 638.
Graphitbestimmung 345.
Graphittiegel 638.
Grobsalz 231.
Grünöl 470.
Grünsteine 638.
Guajakharz 459.
Guano 270. 1187.
Gummi 1180.
Gussmessing 107.
Gussnickel 107.
Gussstahl 65. 68.
Guttapercha 1142.
Gyps 300. 637.
Gypsabguss 638.
Gypsbrennen 607.
Haarhygrometer 424.
Hämatit 3.
Hämoglobin 406.
Härten 10. 71. 73.
Hafermalz 915.
Haferstärke 652.
Haloxylin 282.
Harmalin 494.
Harmin 494.
Harnstoffbestimmung 415.
Harnstofffarbstoffe 521.
Hartglas 579.
Hartharz 1140.
Harzblei 140.
Harzöl 1105. 1109. 1140. 1201.
Harzsäuren 462.
Hausschwamm 1197.
Heber 366.
Hefe 781.
Hefegut 874.
Hefereinzüchtung 781.
Heizung 1320.
Hemlock 1151.
Heisswassertrichter 363.
Heizkörperabnutzung 51.
Herdschmelzprocess 54.
Heu 918.
Hexamethylrosanilinsalz 516.
Hexaoxybenzol 473.
Hochdruckkessel 396.
Hochofen 26.

- Hochofengasfänge 26.
 Hochofenprodukte 3.
 Hochofenschlacke 23.
 Honig 908.
 Hopfen 457. 837. 838. 839. 840. 841. 842.
 Hopfenharz 838. 841.
 Hopfenkochen 838. 842. 847.
 Hopfenöl 838.
 Holzbeize 1199.
 Holzconservirung 1194.
 Holzdestillation 435.
 Holzessig 435.
 Holzgeist 435.
 Holzkohle 1298.
 Holzschiff 1059.
 Holzzellstoff 1033.
 Homogenisiren 631.
 Hopeaöl 1084.
 Hornersatz 1149.
 Hornsilber 144.
 Hüttenrauch 143. 169.
 Hydraulische Bindemittel 630.
 Hydropyrometer 368.
 Hygrothermant 794. 964.
 Hyposulfitlösungen 145. 152.

 Indigocarbonsäure 529.
 Indigocarmin 529.
 Indigodruck 1020.
 Indigofärberei 1011.
 Indigofarbstoffe 528. 1201.
 Indigoprüfung 417. 530.
 Indophenol 526. 1028.
 Induline 1017. 1018.
 Inversionsverfahren 735. 747.
 Invertzucker 742. 913.
 Iridium 179.

 Janit 282.
 Jodchinolin 478.
 Jodkaliumbestimmung 261.
 Jodnachweisung 260.
 Jodoform 437.
 Jutebleiche 967.
 Jutefärbung 1013.

 Kältemittel 331.
 Käse 895.
 Kaffee 907.
 Kairolin 480.
 Kalibestimmung 235.
 Kaliumalaun 305. 1200.
 Kaliumcarbonat 234.
 Kaliumchlorat 260.
 Kaliumsulfat 233.
 Kalkbrennen 602. 607. 634.
 Kalkgoldpurpur 337.
 Kalklöslichkeit 299.
 Kalkprüfung 635.
 Kalkstein 638.
 Kalkwasser 299.
 Kammerkrystalle 289.
 Kanarin 551.
 Kaolinlager 585.
 Kartoffelanbau 648.
 Kartoffelkochen 913.
 Kartoffelschlempe 881.
 Kartoffeltrocknen 914.
 Kastanienholzextract 1155.
 Kautschin 460.
 Kautschuk 1141.
 Kautschukprüfung 1144.
 Kattundruck 1023.
 Kefyr 899.
 Keimapparat 674.
 Keimprobe 806. 808.
 Kerzen 1247.
 Kesselstein 941.
 Kesselsteinlösung 945.
 Kesselsteinpulver 945.
 Kieselfluorwasserstoffsäure 397.
 Kinetit 284.
 Kleber 915.
 Kleberbestimmung 643.
 Klebreis 657.
 Kleinbessemerei 81.
 Knallnatrium 278.
 Knallquecksilber 278.
 Knallsilber 278.
 Knochen 1077. 1201.
 Knochenkohle 1080. 1201.
 Knochenmehl 1079.
 Knuppentrass 631.
 Kobalt 99.
 Kobaltlegirungen 187.
 Kohle 1205.
 Kohlenoxyd 393.
 Kohlensäure 327. 332. 416.
 Kohlensäurearbeit 691.
 Kohlensäurebier 852.
 Kohlensäuregehalt der Luft 418.
 Kohlensäurewasser 946.
 Kohlensaures Magnesium 298.
 Kohlenstoff 345.
 Kohlenstoffbestimmung 7.
 Kohlentrocknen 1212.
 Kohlenziegel 1211. 1212.
 Kohlungsmittel 34.
 Koks 1224.
 Koksofen 1216.
 Kongopapier 1058.
 Kongoroth 1012.
 Kraftmesser 295.
 Kreosotöl 465.
 Kreosotprüfung 471.

Kresol 472.
Kryolithglas 573.
Kürbis 873.
Kühler 844. 871.
Kühlschiff 846.
Kühlwagen 902.
Kümmelöl 460.
Küpen 1010. 1020.
Kumis 900.
Kunstkäse 897.
Kupfer 103.
Kupferanalyse 428.
Kupferbestimmung 315.
Kupferbrokat 570.
Kupferchlorür 145.
Kupferelektrolyse 114. 121.
Kupfererze 110. 115.
Kupferlegierungen 187.
Kupferproben 103.
Kupferraffinad 104.
Kupferraffination 115. 120. 123.
Kupferreinigung 114.
Kupferschlamm 115.
Kupferschmelzofen 107. 109.
Kupferstein 109. 112. 163.
Kupolofen 35.

Lävulinblau 1016.
Lakmoid 409.
Laterne 1292.
Laut'sches Violett 512.
Leberthran 1096.
Lecithin 838.
Lederit 282.
Lederprüfung 1172.
Lederschmierer 1171.
Legirung 17. 99. 106. 179. 200.
Leim 1078.
Leimfabrik 1179.
Leinenbleiche 966.
Leinöl 1136.
Leuchtgas 1260.
Leuchtgasauffindung 421.
Leuchtgasbrenner 1282.
Leuchtgasreiniger 1273.
Lichtmessung 1225.
Lichtpausen 1075.
Lignit 283.
Lintner's Druckflasche 395.
Liqueur 883.
Liquide vegetal 943.
Lithiumcarbonat 343.
Lithoclastite 285.
Lithographiesteine 687.
Löschkalkapparat 684.
Löslichkeit 344.
Lohn 1170.
Luftbad 384.

Luftbefeuchtung 1323.
Luftfilter 1321.
Luftheizung 1320.
Luftpumpe 402.
Luftuntersuchung 418. 421. 424.
Lupanin 454.
Lupinen 907.
Lupulin 838.

Maassanalyse 409. 444.
Maasse 345.
Macisöl 461.
Mälzerei 812.
Magischer Spiegel 189.
Magnesiafutter 85.
Magnesiagoldpurpur 335.
Magnesiagüsse 638.
Magnesium 99.
Magnesiumcarbonat 298.
Magnesiumchlorid 254. 298.
Magnesiumfackeln 101.
Magnesiumlampe 1333.
Maischen 833. 865. 871.
Maismehl 649.
Maisspiritus 873.
Maisstärke 654.
Majolika 638.
Maklurin 558.
Malachitgrün 495.
Malerei 1136.
Maltodextrin 667.
Maltose 660. 827.
Maltosebestimmung 670.
Malz 801. 812. 822.
Malzausbeute 834.
Malzdarren 818.
Malzersatz 831.
Malzpepton 826.
Mandelöl 1092.
Manganbestimmung 12. 89. 138. 311.
Manganbronze 107.
Manganerz 89.
Mangankoks 26.
Mangankupfer 183.
Manganmetall 89.
Manganschlacke 92. 137.
Manilahanf 963.
Marmordenkmäler 192.
Martinoschlacke 22.
Martinsblech 11.
Matrizenstahl 70.
Mattiren 582.
Mauvanilin 504.
Meerwasser 261. 298.
Mehlaufbewahrung 642.
Mehlprüfung 640. 916.
Meisselstahl 69.
Melaphyr 638.

- Melasseentzuckerung 715. 724.
 Melassenproben 759.
 Melitose 736.
 Messingröhren 190.
 Metachlorbenzaldehyd 511.
 Metallätzung 200.
 Metallgewinnung 34.
 Metanitrozimmtaldehyd 488.
 Metaxylidinsulfosäure 487.
 Methyläthylviolett 516.
 Methylalkoholbestimmung 486.
 Methylanthracen 469.
 Methylchinolin 478.
 Methylphenylpyrazol 484.
 Methylenblau 512. 514.
 Methylenweiss 518.
 Methylhydrochinolin 480.
 Methylorange 409.
 Methyloxychinizincarbonsäureäthyl-
 ester 533.
 Methylviolett 510. 512. 515.
 Milch 888.
 Milchglas 573. 575.
 Milchprüfung 891.
 Milchsäure 442.
 Milchzucker 889.
 Milchzuckerbestimmung 765.
 Mineralöl 1107. 1110. 1186. 1201.
 Mineralöl f. Wolle 961.
 Mineralwasser 335. 946. 1201.
 Mojolika 597.
 Molybdänrückstände 343.
 Mononitrosotetramethylphenilendia-
 min 525.
 Morin 495.
 Morphinbestimmung 454.
 Mowrabaum 765.
 Mudargummi 1142.
 Mycothanaton 1198.
 Mylin 282.
 Myristinsäure 1083.
 Myrobalanen 1155.

 Nahrungsmittel-Brennwerth 353.
 Naphtalin 465.
 Naphtalinfarbstoffe 546.
 Naphtochinolin 537.
 Naphtochinolinsulfosäure 535.
 Naphtochinon 548.
 Naphtolblau 527.
 Naphtoleosin 549.
 Naphtolfluorescin 549.
 Naphtolgelb 550.
 Naphtolsulfosäuren 548.
 Naphtylaminmonosulfosäure 540. 546.
 Narcein 454.
 Natrium 179.
 Natriumaluminat 307.
 Natriumbicarbonat 238. 239.
 Natriumsulfat 237. 240.
 Naturwein 795.
 Neurin 837.
 Neusilber 187.
 Nickel 99.
 Nickelapparate 394.
 Nickellegirung 185.
 Nickellösung 199.
 Nickelmünzen 180.
 Nitrification 1183.
 Nitroamine 510.
 Nitrobenzolfuchsinprocess 498.
 Nitrobenzylidenchlorid 473.
 Nitrocellulose 284.
 Nitrococcussäure 491.
 Nitrocolle 284.
 Nitroglycerin 285.
 Nitroglyceringefässe 293.
 Nitrometer 410. 414.
 Nitropyrrogallol 558.
 Nitroresorcin 528.
 Nitrose 217.
 Nitrosonaphtol 549.
 Nitrosonaphtolsulfosäuren 549.
 Nitrotoluidine 485.
 Nitrotriphenylamin 515.
 Nitrozimmtsäure 489.
 Nobel's Neu-Dynamit 282.
 Normallösung 409.

 Ockerfarben 344.
 Oele, Brennwerth 353.
 Oelfarbe 1137.
 Oelnuss 1082.
 Oelprüfer 1118.
 Ofen 1828.
 Oleinkühler 1099.
 Olivenöl 1096. 1201.
 Olivil 489.
 Opalglas 576.
 Opium 451.
 Orange 2 543.
 Orleansverfahren 440.
 Orseilleextract 494.
 Orthodiamine 474.
 Orthodiketone 474.
 Orthooxychinaldin 536.
 Osmoseapparate 715. 716.
 Osmosewasser 717. 718.
 Oxychinaldine 532.
 Oxychinizin 532.
 Oxydationsapparat 396.
 Oxypyrazol 483.
 Ozokerit 1242.

 Palmitinsäure 353. 1236.
 Panzerplatten 74.

- Papaverin 454.
Papier 1033.
Papierbleiche 1040.
Papierleimung 1047.
Papieruntersuchung 1042. 1047.
Parachinanol 481. 482.
Paraffin 1100. 1237. 1240.
Paraffin, Brennwerth 353.
Paramidodimethylanilin 518.
Paranitrobenzolazophenol 545.
Paraphenylendiamin 542.
Paratoluidinbestimmung 505. 508.
Paraxylidin 487.
Patate 873.
Patina 194.
Pentamethylparaleukanilin 515.
Pepsin 906.
Pepton 906.
Perchlormethylmercaptan 498.
Pergamentpapier 1043.
Perlmutter 1149.
Petalit 282.
Petroläther 436.
Pfeffer 915. 916.
Pfefferminzöl 459.
Pfeifererde 1020.
Pferdeharn 1184.
Phenol 465. 472.
Phenolbestimmung 470.
Phenolblau 526.
Phenylcyanat 475.
Phenylhydrazin 475.
Phosphate 266. 270.
Phosphatgyps 268.
Phosphorbestimmung 11.
Phosphorbronze 107.
Phosphorit 265.
Phosphorsäurebestimmung 23. 272.
276.
Photogrammetrie 1065.
Photographie 1061.
Photometer 1225.
Phtalsäuren 486. 550.
Phyllocyanin 494.
Phylloxera 793.
Phylloxantin 494.
Picolin 484.
Pilocarpin 455.
Pimarsäure 462.
Piperidin 455.
Pipette 346.
Platin 175.
Platinapparate 394.
Platingeräthe 394.
Plattenöfen 203.
Plusszucker 736. 741.
Polarisation 114.
Polentamehl 655.
Polirmittel 322.
Pomeranzenschalenöl 460.
Porphyr 638.
Portlandcement 631.
Porzellan 596. 599. 601.
Potasche 234.
Pouchontes 1142.
Poudre d'entretien 943.
Presshefe 786. 789.
Probemaischen 804.
Probenehmer 345.
Probiren der Erze 161.
Propyläther 437.
Propylen 437.
Pseudochinoxyl 534.
Pseudocumenol 486.
Pseudostyrol 533.
Puddelbleche 61.
Puddeln 53.
Puddelofen 54.
Puddelstahl 65.
Puzzolancement 22. 621. 631.
Pyrazol 483.
Pyrazolcarbonsäuren 483.
Pyridin 455.
Pyridincarbonsäure 479.
Pyridinreaction 484.
Pyritanalysen 205.
Pyritofengase 211.
Pyrogallol 553. 556.
Quassiin 455.
Quebracho 1153.
Quecksilber 165.
Quecksilberluftpumpe 402. 406.
Quecksilberreinigung 166. 402.
Raffinatblei 140.
Raffinerieausbeuten 714.
Raffinose 736. 738. 739.
Rammapparate 613. 615.
Raseneisenstein 3.
Rasirmesserstahl 69.
Reblaus 222.
Redondophosphat 268.
Reichblei 162.
Reismehl 641.
Reisstärke 652. 657.
Rennarbeit 34.
Resorcinblau 524.
Resorfin 524.
Retortenofen 1260.
Reversionsnitrometer 410.
Rhexit 282.
Rhodanbeize 991.
Ringofen 605. 609.
Röstgase 210.
Roheisen 27.

- Rohphosphate 266.
 Rohruckerinversion 754.
 Rohstein 110.
 Romancement 621. 631.
 Romit 283.
 Rosanilinfarbstoffe 497. 512.
 Rosenöl 460.
 Rostschutz 201.
 Rothbruch 106.
 Rothöle 508.
 Rubinfarbe 341.
 Rübenaufbewahrung 678.
 Rübenbau 674.
 Rübenblätter 917.
 Rübenprobeentnahme 728.
 Rübensamen 675.
 Rübenspiritus 874. 887.
 Rübenwaschmaschinen 680.
 Rübenwerth 679.
 Rüböl 1092.
 Ruffgallussäure 553.
 Russ 1335.
- Saccharin 732. 766.
 Saccharose 765.
 Sägefeilenstahl 69.
 Säurefeste Bronze 188.
 Safranin 502.
 Saftreinigung 688.
 Salbeiöl 461.
 Salicylsäure 490.
 Salicylsäure im Bier 854.
 Salpeter 228. 1201.
 Salpetererde 262.
 Salpetersäure 262.
 Salpetersäurebestimmung 263. 264.
 Salpetrigsäure 212. 264.
 Salzlagerstätten 229.
 Salzlöslichkeit 230.
 Salzsäure 248.
 Salzsoolen 231.
 Sandstein 638.
 Santonin 455.
 Sarcina 847. 848.
 Sardellenthran 1089.
 Saturationsgefäß 686.
 Sauerstoff 329.
 Sauerstoffbestimmung 11.
 Scheideschlamm 688.
 Schellack 1140.
 Schiesspulver 279. 280.
 Schlacken 3. 21. 28. 38. 92. 137. 139.
 Schlackencement 625. 629. 631.
 Schlackenkies 21.
 Schlagwetter 293.
 Schleifmittel 639.
 Schlempekuchen 881.
 Schleuder 368. 703. 969.
- Schlichte 1032.
 Schliegröstung 161.
 Schmelzofen 26.
 Schmelztiegel 43. 67. 587.
 Schmiedbarer Guss 52. 54.
 Schmiermittel 1105.
 Schmierölprüfung 1108. 1115.
 Schmierseife 1131.
 Schnitzel 683. 684.
 Schnitzelmühle 729.
 Schönit 233. 1201.
 Schwarzkupfer 119.
 Schwarzpulver 281.
 Schwefel 204.
 Schwefel aus Gaskalk 206. 221.
 Schwefel aus Röstgasen 207.
 Schwefel aus Sodarückständen 246.
 Schwefelbestimmung 18.
 Schwefelkohlenstoff 133. 204. 221.
 Schwefellager 205.
 Schwefelsäure 208. 1201.
 Schwefelsäureanhydrid 220.
 Schwefelsäurebad 377.
 Schwefelsäurebildung 212.
 Schwefelsäureconcentration 218. 219.
 Schwefelsäureeismaschine 952.
 Schwefelsäurelangerei 118.
 Schwefelwasserstoff 221. 328.
 Schwefelwasserstoffbestimmung 424.
 Schwefelzink 323.
 Schwefigsäure 208. 209.
 Schwefigsäurearbeit 601.
 Schwefigsäure Thonerde 307.
 Schweissstahl 65.
 Schwemmkanäle 1189.
 Seife 443. 1127.
 Seifefälschung 1129.
 Selbstentzündung 918.
 Selenhaltige Salzsäure 248.
 Selenkupfer 115.
 Sénarmont'sches Prisma 408.
 Serpulit 634.
 Sicherheitspapier 1043.
 Siedesalz 231.
 Siemens-Martinverfahren 59.
 Silber 112. 123. 135.
 Silberarseniat 145.
 Silbererzlaugung 144.
 Silberfeintreiben 154.
 Siliciumbestimmung 10.
 Siliciumbronzedraht 184.
 Sinkwerksbetrieb 230.
 Sinterung 621.
 Sisal 692.
 Soda 237.
 Sodadrehofen 243.
 Sodalaugen 241.
 Sodarückstand 245. 247. 248.

Solidviolett 1013.
Sorghumzucker 763.
Spargel 915.
Spectralanalyse 406.
Spiegeleisen 17. 64.
Spindelstahl 69.
Spiritus 862.
Spiritusdestillation 875.
Spirituslampe 376.
Spiritusmaischen 865. 871.
Spiritusstatistik 886.
Spiritusuntersuchung 884.
Sprengelatine 297.
Sprengstoff 380.
Sprengstoffanalyse 410.
Stabstahl 65.
Stärke 648.
Stärkebestimmung 862.
Stärketrockenapparat 659.
Stärkeuntersuchung 649.
Stärkezuckerfabrikation 674.
Stahlcomposition 189.
Stahldraht 89.
Stahlherstellung 62.
Stahlproben 42.
Stahlschmelzofen 1303.
Stahlschmelzprocesse 41.
Standardsolution 150.
Standflasche 582.
Statistik 605. 674. 769. 858. 886. 929.
1180. 1200.
Stearin 353. 1097.
Stearinkühler 1100.
Steingutmasse 589.
Steinkohlentheerpech 467. 468.
Steintrass 631.
Sterrometall 183.
Stetefeldt-Ofen 152.
Stickoxyd 265.
Stickstoffabsorption 1183.
Stickstoffbestimmung 399. 853. 920.
1185.
Strohbleiche 969.
Strontian 301. 302.
Strontianlöslichkeit 724.
Strontiumcarbonat 301.
Strontiumrückstände 721.
Strychnin 455.
Stuck 301.
Süßholz im Bier 855.
Sulfat 237. 240. 249.
Sulfitstoffe 1033.
Sulfophtalsäure 550.
Sulfoverbindungen 443.
Superphosphat 268.
Superphosphatuntersuchung 274.
Syenit 638.

Talg 1093.
Tanekarinde 1151.
Tannin 1165.
Tanninbeize 1010.
Tanninfarbstoff 553.
Tannomelansäure 553.
Teigknetmaschine 644.
Tellur 175.
Temperglühtopf 49.
Terpene 460.
Terpentinöl 459.
Terracotta 600.
Tetrachlorindigo 528.
Tetrahydroparachinanisol 481.
Thallin 481. 482.
Thee 456. 908. 915.
Theerdestillation 462.
Theeröl 1107.
Thermometer 368. 1234.
Thermoregulator 372. 373.
Thermosäule 1337.
Thermostat 371. 372.
Thioanilin 546.
Thiodiphenylamin 513.
Thiophen 475. 477. 478.
Thiophenin 546.
Thioxen 469. 477.
Thomasschlacke 22.
Thonerdebeize 998. 1000.
Thonerdebestimmung 308. 310.
Thonerdehydrat 307.
Thonröhrenpressen 600.
Thontiegel 43.
Tiegelgussstahl 62.
Tiegelschmelzen 40.
Tiegelschmelzofen 392.
Tinaprocesse 153.
Titanbeize 997.
Titanbestimmung 310.
Titerstellung 310. 409.
Titrirapparat 345.
Toluidin 471.
Toluidindisulfosäure 542.
Torf 1205. 1215.
Trasscement 631.
Traubenrückstand 495.
Treppencolonne 224.
Trigonellin 456.
Trinkwasser 938.
Triphenylamin 514.
Trockenapparat 384. 386.
Trockenofen 381.
Trockenschrank 392.
Trockenvorrichtung 367.
Uhrgläser 579.
Ultramarin 309. 1201.

Untersuchungsverfahren:

- Aether 436.
- Ammoniak 398.
- Anilinöl 507.
- Anthracen 466.
- Antimon 175. 429.
- Arabisch Gummi 1180.
- Arsen 324. 429.
- Bausteine 591.
- Bier 853. 926.
- Blei 123.
- Brom 260.
- Butterprüfung 895.
- Cement 609. 615. 621.
- Chlorkalk 257. 399.
- Dünger 267. 1185.
- Eisen 5. 19. 301.
- Essig 438. 441.
- Farbholz 494.
- Farbstoffe 405.
- Fett 1082. 1090.
- Gerbstoff 1154. 1156. 1166.
- Gerste 804. 853. 926.
- Gewebe 963.
- Glycerin 1093. 1103.
- Golderze 161.
- Hefe 789. 858. 927.
- Honig 909.
- Indigo 417. 580.
- Jod 261.
- Kali 235.
- Kalk 298. 635.
- Kautschuk 1144.
- Kohlensäure 416.
- Kohlenstoff 7.
- Kupfer 103. 315. 428.
- Leder 1172.
- Lohe 1170.
- Luft 418. 422. 424.
- Malz 824. 853. 926.
- Mangan 12. 89. 138. 311. 432.
- Mehl 640. 916.
- Methylalkohol 486.
- Milch 891. 926.
- Mineralöl 1107.
- Natriumbicarbonat 239.
- Oele 458. 459.
- Papier 1042. 1047.
- Phenol 470.
- Phosphor 11.
- Phosphorsäure 23. 272.
- Platin 176.
- Pyridin 484. 485.
- Salpetersäure 263.
- Sauerstoff 11. 105. 423. 932.
- Schlacke 23.
- Schmieröl 1108.

Untersuchungsverfahren:

- Schwefel 13. 206.
 - Schwefelwasserstoff 424.
 - Schwefligsäure 208.
 - Seife 1134.
 - Silicium 10.
 - Soda 243.
 - Spiritus 884.
 - Sprengstoff 296. 410.
 - Stärke 649. 862.
 - Stickstoff 853. 920. 1185.
 - Thonerde 308. 429.
 - Thonwaaren 589. 591. 595.
 - Titan 301.
 - Toluidin 471. 507.
 - Wasser 932.
 - Wasserstoffsperoxyd 331. 415.
 - Wein 797.
 - Weinstein 444.
 - Wolfram 20.
 - Zink 166. 323. 431.
 - Zinn 171.
 - Zucker 670. 679. 728. 747.
- Vacciniin 449.
- Vacuumapparate 697. 701.
- Vanilin 489. 490. 915.
- Vegetabilischer Talg 1099.
- Vegetoreactif 946.
- Veratroylaconin 448.
- Verbleite Kessel 142.
- Verbrennungstheorie 393. 1307. 1312.
- Verbrennungswärme 350.
- Vergolden 197.
- Vernickeln 197.
- Vernin 919.
- Verpackungsmaterial 262.
- Verzinnen 173.
- Vincetoxin 456.
- Vitriolstein 316.
- Vorlage 389.
- Vulcanit 282.
- Waage 345.
- Wachs 1104. 1235.
- Wachspapier 1046.
- Wachstuch 1030.
- Wärmeeinheiten 353.
- Wärmeschutz 1318.
- Wärmetheorie 1294.
- Wärmetönung 179.
- Wäsche 963.
- Wässerungsbetrieb 230.
- Wagenfett 1005.
- Walkseife 1131. 1134.
- Walzen 85.
- Wasser 930.

- Wasserbad 363.
Wasserfilter 939.
Wasser für Gerberei 1175.
Wassergas 1310.
Wasserglas 576. 584.
Wasserglasseife 1129.
Wasserleitung 934.
Wasserstoff 327.
Wasserstoffsuperoxyd 331. 961. 966.
1082. 1149.
Wasseruntersuchung 932.
Weinbau 793.
Weingährung 793.
Weinsäurebestimmung 444.
Weinstein 443.
Weinuntersuchung 797.
Weissbier 847. 849.
Weissblechabfälle 173.
Weisswaare 703.
Winderhitzer 25.
Wismuth 174.
Wismuthbronze 184.
Wismuthnitrat 234.
Wolframeisen 19.
Wolframit 319.
Wolframsaures Salz 319.
Wolframstahl 20.
Wolle 959.
Wollbleichen 961.
Wolleentfetten 1077.
Wollfett 1097. 1140.
Wolltrocknen 981.
Woodnaphta 435.
Würze 835.

Xylidin 487.
Xylol 486.

Zellenschmelz 583.
Zellstoff 1033.
Ziegelpressen 600.
Ziegelsteinprüfung 591. 593. 595.
Zimmt 915. 916.
Zimmtbraun 504.
Zink durch Elektrolyse 170.
Zinkbestimmung 166. 432.
Zinkerzgruben 166.
Zinkfackel 1333.
Zinkoxyd 322.
Zinkrückstände 170.
Zinkschaum 1339.
Zinkschwamm 98.
Zinkweissrückstände 5.
Zinnchlorid 342.
Zinnerze 171.
Zinnhärtling 171.
Zinnoxidgoldpurpur 340.
Zinnsalz 342.
Zinnsaures Natron 343.
Zucker als Futter 727.
Zuckerarten 765.
Zuckerausfuhr 772.
Zuckerfabrikabwasser 1191. 1193.
Zuckerkohle 358.
Zuckerplatten 705.
Zuckerrohrindustrie 761. 763.
Zuckersaftreinigung 917.
Zuckerstatistik 768.
Zuckerverbrauch 777.
Zuckerverluste 705.
Zündholz 1338.
Zuschläge 73.
Zwieback 644.
-

~~~~~  
**Leipzig, Walter Wigand's Buchdruckerei.**  
~~~~~


An die Leser und Freunde
des
Jahresberichtes der chemischen Technologie.

Angesichts der kaum zu bewältigenden Fülle der heutigen chemisch-technologischen Literatur vermag der Verfasser des Jahresberichtes der chemischen Technologie der Befürchtung sich nicht zu entschlagen, dass seiner Aufmerksamkeit trotz aller Sorgfalt manche beachtenswerthe Notiz, manche wichtige Erscheinung entgeht.

Von dem Streben beseelt, dem Jahresbericht, der seit einunddreissig Jahren überall eine freundliche Aufnahme gefunden, einen noch höheren Grad der Vollständigkeit zu geben wie bisher, gestattet sich der Verfasser daher an alle Leser und Freunde des Jahresberichtes die Bitte zu richten, ihn durch Zusendung aus der Praxis stammender Notizen und insbesondere solcher Beiträge freundlichst zu unterstützen, welche (wie beispielsweise Programme technischer Lehr-Anstalten, Denkschriften und Jahresberichte gewerblicher Vereine und Patentschriften) zunächst für engere Leserkreise bestimmt sind.

Alle literarischen Zusendungen (auch Recensionsexemplare neuer Bücher) erbittet sich der Verfasser durch die Post oder durch die Verlagsbuchhandlung von Otto Wigand in Leipzig.

Hannover, im Mai 1886.

Alleestrasse 9.

Der Verfasser.

